



Universidade de Aveiro Departamento de Física  
2005

**Maria do Rosário  
Pimenta Correia**

**Estudo de Transições Electrónicas e Vibracionais  
em Filmes Finos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$**



Universidade de Aveiro Departamento Física  
2005

**Maria do Rosário  
Pimenta Correia**

**Estudo de Transições Electrónicas e Vibracionais  
em Filmes Finos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Estela Pereira, Professora Catedrática aposentada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

## **o júri**

presidente

**Doutor Vasile Staicu**

Professor Catedrático do Departamento de Matemática da Universidade de Aveiro

**Doutor João Fernando Alves Ferreira**

Professor Catedrático da Escola de Ciências da Universidade do Minho

**Doutora Maria Estela Miranda Faustino Malaquias Pereira**

Professora Catedrática Aposentada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Doutora Maria Celeste da Silva do Carmo**

Professora Catedrática do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Doutor Eduardo Jorge da Costa Alves**

Investigador Auxiliar do Departamento de Física do Instituto Tecnológico e Nuclear

**Doutor Jean René Frandon**

Professor no Département de Mesures Physiques do Institut Universitaire de Technologie de Toulouse

## agradecimentos

Esta dissertação é o resultado de uma longa travessia só possível graças à colaboração e participação de várias pessoas e instituições, que desde o início confiaram no meu trabalho.

Começo por dirigir o meu reconhecimento à minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Estela Pereira que nunca duvidou, e que sempre providenciou para que eu tivesse todo o apoio necessário à realização de trabalho experimental noutras instituições e para deslocações a conferências e a cursos.

Estou inteiramente grata ao director em exercício do Laboratório de Física de Sólidos – Universidade Paul Sabatier- Toulouse, por me ter acolhido e ter disponibilizado o equipamento e todo o suporte técnico necessário à caracterização por espectroscopia Raman. À Prof.<sup>a</sup> Marion Renucci, e ao Prof. Jean Frandon agradeço imenso a orientação na análise, na discussão e na interpretação dos resultados de espectroscopia Raman. Ao técnico Eng. Roger e ao Prof. Antoine o meu apreço pela disponibilidade em me ensinarem a operar com os espectrómetros de Raman.

No âmbito desta tese quero ainda dirigir os meus agradecimentos ao Dr. Ian Watson, da Universidade de Strathclyde pelo crescimento e preparação de amostras, bem como ao Dr. Morel, da Universidade de Montpellier, pela realização das medidas de luminescência em estado transiente.

Ao meu amigo e colega Sérgio Pereira agradeço a sua motivação e sua perspicácia para formular questões que foram fundamentais à reflexão e amadurecimento dos conceitos e dos argumentos utilizados na interpretação do trabalho descrito nesta tese. Ao Dr. Eduardo Alves, do ITN, o meu reconhecimento pela ajuda prestada nas medidas de RBS e na implantação iónica, e ainda na apreciação e interpretação dos resultados. À minha colega e amiga Teresa Monteiro agradeço a sua integridade científica nas discussões e o ter estado sempre presente para me ouvir.

Os meus agradecimentos aos meus colegas e amigos Paulo André, Rute, Ana Cavaco, pela colaboração que souberam prestar.

Ao meu amigo e colega Luís Cadillon o meu obrigado pela preciosa ajuda na revisão final do texto.

Ao Departamento de Física agradeço o apoio técnico e administrativo, e ainda o facto de, sempre que possível, ter suavizado as minhas tarefas docentes.

Termino com uma palavra ao Miguel e às nossas filhas, Mariana e Leonor, a quem agradeço de todo o coração o terem partilhado comigo as adversidades e as alegrias deste trabalho agora concretizado.

Rosário Correia

## resumo

Os semicondutores baseados no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  são amplamente utilizados em dispositivos emissores de luz num conjunto diverso de novas aplicações tecnológicas. O conhecimento das propriedades físicas deste material tem progredido a um ritmo mais lento do que a tecnologia. No entanto, para que se concebam dispositivos no domínio da optoelectrónica adequados a necessidades específicas, é essencial adquirir um conhecimento profundo sobre a física fundamental deste sistema.

O presente trabalho de dissertação teve como objectivo fundamental o estudo das propriedades vibracionais da liga semicondutora de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , com recurso à técnica de dispersão de Raman. Os filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  que se caracterizaram foram crescidos epitaxialmente, por Deposição Química em Fase de Vapor, utilizando um substrato de GaN/safira.

Combinando as diferentes técnicas de caracterização, óptica (espectroscopia Raman, Fotoluminescência e Absorção) e estrutural (Microscopia Electrónica de Varrimento, Espectrometria de Dispersão de Rutherford e Difracção de Raios X), foi possível separar, com sucesso, os efeitos da tensão e da composição na frequência do fonão  $A_1(\text{LO})$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Consequentemente, foram determinados os respectivos potenciais de deformação e estabeleceu-se a dependência da frequência do fonão  $A_1(\text{LO})$  em função da composição da liga.

O processo de relaxação da rede do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , ao longo da direcção de crescimento, foi investigado, num conjunto de amostras sujeitas a um desbaste químico controlado, com recurso à espectroscopia Raman. Este estudo permitiu consolidar toda a interpretação dos resultados experimentais relativos à frequência e à forma espectral do fonão  $A_1(\text{LO})$ . Paralelamente ao estudo da dinâmica de rede, e em resultado deste ter implicado a identificação das energias de absorção e de emissão associadas a transições electrónicas, foi identificada e caracterizada a emissão a 1.88 eV observada numa amostra de do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  parcialmente relaxada.

Finalmente foi realizado um estudo, com vista a avaliar a receptividade da matriz de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  à introdução, por implantação iónica, de iões de terras-raras, em particular o  $\text{Er}^{3+}$ . Em consequência foi investigada a luminescência a  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , associada à transição intraiónica do estado excitado ( $^4\text{I}_{13/2}$ ) para o estado fundamental ( $^4\text{I}_{15/2}$ ). Os resultados mostraram que a incorporação de iões na rede de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  por implantação iónica não é o método mais adequado.

## abstract

Semiconductors based on  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  are widely used in light emitting devices, in a novel array of technological applications. The knowledge of the fundamental physical properties of this material has been progressing at a slower rate than the fast paced technological development. However, in order to develop devices tailored to specific needs, a deep knowledge of the physics of this system is mandatory.

The main purpose of the research work was the study of the vibrational properties of the semiconductor alloy of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , through the use of Raman dispersion technique. The  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films that were characterized were epitaxially grown by chemical vapour deposition, over a GaN/sapphire substrate. Through the combined use of different characterization techniques, optical (Raman spectroscopy, Photoluminescence and Absorption) and structural (Scanning Electron Microscopy, Rutherford Backscattering Spectrometry and X-Ray Diffraction), it was possible to successfully separate the effects of strain and composition on the frequency of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$   $A_1$  (LO) phonon. Consequently, the deformation potentials, concerning the  $A_1$  (LO) phonon, were determined, and the phonon frequency dependency on the alloy composition was established.

The relaxation process of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  lattice, along the growth direction, was studied by the use of Raman spectroscopy on a set of samples that had suffered a chemically controlled etching. This study enabled to consolidate the interpretation of all the experimental results concerning the frequency and spectral shape of  $A_1$  (LO) phonon. Apart of the study of lattice dynamics, and since this study required that absorption and emission energies related to electronic transitions were identified, the emission at 1.88 eV, on a partially relaxed sample, was observed and characterized.

Finally, a study was developed aiming to evaluate the receptivity, of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  matrix, to the incorporation, by means of ionic implantation, of rare-earth ions, in particular of  $\text{Er}^{3+}$ . Therefore, luminescence at  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , linked to the intraionic transition of excited state ( $^4I_{13/2}$ ) to fundamental state ( $^4I_{15/2}$ ), was also studied. Results have shown that ion incorporation by an implantation process is not the most suitable for  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  lattice.

# Índice

o júri

agradecimentos

resumo

abstract

índice

<b>Capítulo 1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Motivação para o estudo das propriedades ópticas e vibracionais da liga do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	1
1.2	Descrição da metodologia de organização adoptada na tese	2
<b>Capítulo 2</b>	<b>Propriedades dos materiais III-N</b>	<b>5</b>
2.1	Introdução	5
2.2	Estrutura cristalina	5
2.3	Técnicas de crescimento	7
2.4	Substratos e estado de tensão	10
2.5	Micro estrutura dos filmes III-N crescidos por MOCVD	15
	2.5.1 Relaxação no $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	16
2.6	Propriedades electrónicas	18
2.7	Bibliografia	24
<b>Capítulo 3</b>	<b>Técnicas complementares de caracterização estrutural</b>	<b>29</b>
3.1	Introdução	29
3.2	Espectroscopia electrónica de varrimento (SEM): aplicações aos filmes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	29
3.3	A difracção de raios X e sua aplicação aos filmes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	36

3.3.1	Conversão das coordenadas angulares em coordenadas do espaço recíproco	38
3.4	Espectrometria de retrodispersão de Rutherford (RBS)/ <i>Channelling</i> e sua aplicação aos filmes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	42
3.5	Bibliografia	52
<b>Capítulo 4</b>	<b>Técnicas complementares de caracterização óptica</b>	<b>55</b>
4.1	Introdução	55
4.2	Absorção óptica no Visível-UV: detalhes experimentais	55
4.3	Fotoluminescência e excitação da luminescência no Visível-UV: detalhes experimentais	56
4.4	Estudo da emissão a 1.88 eV observada numa amostra crescida acima da espessura crítica e sua relação com a estrutura da amostra	57
4.5	Bibliografia	66
<b>Capítulo 5</b>	<b>Fundamentos da espectroscopia Raman</b>	<b>69</b>
5.1	Introdução	69
5.2	Fundamentos teóricos da dispersão Raman	70
5.2.1	Teoria macroscópica da dispersão não elástica da luz por fonões: abordagem semiclássica	70
5.2.2	Teoria macroscópica da dispersão não elástica de segunda ordem da luz por fonões	75
5.2.3	Uma abordagem qualitativa da teoria microscópica da dispersão de Raman de primeira ordem	77
5.2.3.1	A interacção <i>electrão-fonão</i>	79
5.2.3.1.1	Interacção do tipo <i>potencial de deformação</i>	79
5.2.3.1.2	Interacção de <i>Fröhlich</i>	80
5.2.3.2	Descrição geral da teoria microscópica da dispersão Raman Ressonante num cristal	83
5.2.4	Tensores de Raman e regras de selecção	85



5.2.5	Determinação de intensidades absolutas de dispersão Raman: detalhes experimentais	87
5.3	Bibliografia	91

## **Capítulo 6 Os fonões num cristal uniaxial com a estrutura da wurtzite** **93**

6.1	Introdução	93
6.2	Simetria dos fonões num cristal pertencente ao grupo espacial $C_{6v}^4 (P6_3mc)$	93
6.2.1	A dispersão angular dos modos polares	94
6.2.2	O efeito das tensões	98
6.3	Os fonões nas soluções sólidas ternárias (cristais mistos ternários)	102
6.3.1	Classificação dos cristais mistos segundo o comportamento da respectiva dinâmica de rede	102
6.3.2	Discussão da forma espectral dos fonões nos cristais mistos	107
6.4	Bibliografia	112

## **Capítulo 7 Estudos de dinâmica de rede em camadas epitaxiais de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ combinando técnicas de caracterização óptica e estrutural** **115**

7.1	Introdução	115
7.2	Detalhes experimentais	116
7.3	Estudos de polarização em espectroscopia Raman	118
7.3.1	Identificação dos fonões do filme de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ : influência dos fonões do substrato (GaN/safira)	118
7.4	Análise do efeito da variação do estado de tensão ao longo da direcção de crescimentos no fonão $A_1(LO)$	129
7.5	Estudo da dependência do fonão $A_1(LO)$ com a composição em amostras relaxadas e em amostras pseudomórficas	138
7.6	Discussão da forma espectral do fonão $A_1(LO)$ do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	144

7.7	Estudo da relaxação ao longo da direcção de crescimento usando a espectroscopia de Raman	152
7.8	Bibliografia	158
<b>Capítulo 8 Emissões intra iónicas em amostras de <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math> implantadas com Érbio</b>		<b>163</b>
8.1	Introdução	163
8.2	Configuração electrónica do ião livre $\text{Er}^{3+}$ : termos espectrais	164
8.3	As transições electrónicas intra $4f^{11}$ no ião $\text{Er}^{3+}$	166
8.3.1	Transições electrónicas por momento dipolar eléctrico: Regras de selecção	166
8.3.2	Acção do campo cristalino sobre os níveis de energia do ião livre	168
8.4	Estudo da emissão 1,5 $\mu\text{m}$ na rede cristalina do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	171
8.4.1	Detalhes experimentais	171
8.4.2	Apresentação e discussão dos resultados	172
8.5	Bibliografia	178
<b>Capítulo 9 Conclusões e perspectivas de trabalho futuro</b>		<b>181</b>
9.1	Conclusões	181
9.2	Perspectivas de trabalho futuro	182
<b>Apêndice A</b>	<b>Representação irreductível dos fonões num cristal com estrutura cristalina da wurtzite</b>	<b><i>i</i></b>
	Bibliografia	<i>v</i>
<b>Apêndice B</b>	<b>Lista de Publicações produzidas no âmbito desta dissertação</b>	<b><i>vii</i></b>

## Capítulo 1 Introdução

### 1.1 Motivação para o estudo das propriedades ópticas e vibracionais da liga do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Existem muitas áreas onde os semicondutores convencionais III-V (como o GaAs, InGaAs, GaP, etc) não podem ser utilizados devido a terem um valor de energia de *hiato* baixo. Por exemplo, são necessários pequenos comprimentos de onda para as comunicações subaquáticas, fazer operar as impressoras laser, produzir ecrãs de cor total e discos de alta densidade para o armazenamento de informação. Os materiais III-N (como o GaN, InGaN, AlN, AlGaN, etc) têm uma energia de *hiato* elevada e grande estabilidade térmica, conferindo-lhes características únicas para desenvolvimento de dispositivos emissores de luz no visível e ultravioleta e dispositivos electrónicos que funcionem com potência e a temperatura elevadas.

Na última década os emissores de luz, baseados em semicondutores do tipo III-N têm-se desenvolvido a um ritmo impressionante. Os díodos emissores de luz com uma elevada eficiência e durabilidade, que cobrem praticamente toda a região visível do espectro electromagnético, e que se encontram já em comercialização, baseiam-se na liga ternária de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Neste caso o comprimento de emissão desejado pode ser sintonizado do ultravioleta ao infravermelho<sup>1</sup>, ajustando o teor de índio na camada activa de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . A dificuldade em controlar parâmetros de crescimento tais como espessura, composição e tensões, tem limitado o progresso do conhecimento da Física deste material. Com efeito, muitas das interpretações encontradas nos primeiros estudos publicados sobre as propriedades ópticas da liga não tiveram em conta os efeitos competitivos da composição e estado de relaxação das amostras, e foram muitas das vezes tiradas conclusões à luz do conhecimento que até aí se tinha sobre o comportamento de camadas epitaxiais baseadas nos anteriores materiais III-V e II-VI, com estrutura cúbica.

Tendo em conta que parte da investigação no campo dos nitretos tem estado orientada para a performance dos dispositivos optoelectrónicos neles baseados, muitas questões relativas à natureza das propriedades físicas fundamentais destes materiais, em particular da liga de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , foram sendo mantidas em aberto. Contudo, o conhecimento detalhado das propriedades deste material é fundamental para conceber novas

---

<sup>1</sup> Note-se que a energia de *hiato* do InN não reúne ainda consenso por parte dos investigadores.

heterosestruturas para dispositivos. Apesar dos estudos desenvolvidos por muitos grupos de investigação, não existe ainda uma descrição global e coerente para muitos dos resultados experimentais que têm sido publicados. Em particular, no domínio da dinâmica de rede os estudos que se conhecem são reduzidos e, como se terá oportunidade de discutir, negligenciaram os efeitos do estado de tensão das amostras. O grande contributo deste trabalho está em apresentar, pela primeira vez, a análise das propriedades da dinâmica de rede da liga de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  separando o efeito da tensão e da composição.

## **1.2 Descrição da metodologia de organização adoptada na tese**

A dissertação está organizada em nove capítulos, que se vão sucedendo numa lógica que pretende ilustrar o desenvolvimento do próprio trabalho de investigação. Por isso como o leitor poderá constatar, o estado da arte foi sendo integrado ao longo de todos os capítulos.

Neste primeiro capítulo tem-se como objectivo delimitar o problema que se pretende investigar, integrando-o no âmbito da investigação das propriedades físicas fundamentais da liga de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , realçando também as implicações que o conhecimento destas pode ter ao nível do controlo tecnológico dos dispositivos optoelectrónicos.

No capítulo dois é feita a apresentação das propriedades físicas dos materiais III-N mais relevantes à apreciação e compreensão dos resultados experimentais. A preocupação subjacente quando da elaboração deste capítulo foi, em primeiro lugar, sintetizar as características estruturais do material, partindo do conceito de cristal perfeito, e identificar os aspectos particulares que estão associados ao processo de crescimento da liga por epitaxia, tais como o estado de tensão e a microestrutura. As propriedades electrónicas são também abordadas, e enquadradas no conhecimento das propriedades electrónicas dos binários GaN e InN. Por ser o estudo da dinâmica de rede o cerne deste trabalho, optou-se por destinar um outro capítulo para tratar exclusivamente as vibrações.

Segue-se, no capítulo três, a apresentação das técnicas de caracterização estrutural mais utilizadas neste trabalho. Os fundamentos essenciais das técnicas de difracção de raios X, de microscopia electrónica de varrimento e de espectrometria de dispersão de Rutherford/*Channelling* são sumariamente descritos, de modo a possibilitar o acompanhamento do raciocínio adoptado na discussão dos resultados experimentais.

A utilização da espectroscopia de dispersão Raman em condições de ressonância, i.e. em que as energias de excitação estão próximas de transições electrónicas presentes nas amostras, foi também explorada. Daí que se tenha dedicado o capítulo quatro às técnicas ópticas de Absorção e Fotoluminescência (modo de emissão e de excitação) no visível.

No capítulo cinco faz-se a descrição teórica do fenómeno de dispersão de Raman, em que a interacção não elástica da luz é analisada, em primeiro lugar, sob um ponto de

vista macroscópico, que pela sua simplicidade permite compreender a essência do fenómeno físico. Para entender o carácter selectivo da técnica, quando usada em condições de ressonância, aprofundou-se o essencial do carácter microscópico associado à interacção *electrão-fonão*. A discussão da actividade Raman dos fonões é feita no contexto da teoria de grupos, aplicando as regras de selecção à classe de simetria da estrutura da wurtzite, para diferentes geometrias de dispersão. Finalmente, e para que esta informação possa vir a ser útil noutros contextos, foca-se a questão da determinação das intensidades de dispersão Raman absolutas, realçando certas particularidades experimentais, que tornam esta tarefa tão difícil.

Os fundamentos teóricos sobre os fonões num cristal misto (liga) com simetria hexagonal encontram-se descritos no capítulo seis. Neste capítulo pretende-se reunir muita da informação que se encontra dispersa na literatura, aplicada ao caso especial dum cristal com estrutura da wurtzite. O efeito da aplicação de uma tensão biaxial, dentro do regime elástico, sobre cada uma das simetrias dos fonões é analisado em detalhe. Neste capítulo são analisados alguns dos modelos teóricos usados para avaliar o comportamento das vibrações num cristal misto, em particular aquele que posteriormente servirá para descrever os resultados do comportamento do fonão  $A_1(LO)$  observado neste material. O capítulo termina com a apreciação da forma espectral dos fonões num cristal misto, no contexto dos modelos teóricos mais conhecidos na literatura, e que posteriormente serão aplicados ao caso concreto do fonão  $A_1(LO)$  no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

O capítulo sete é completamente consagrado ao estudo da dinâmica de rede do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , onde toda a informação, entretanto discutida nos capítulos anteriores, se reúne para possibilitar uma interpretação coerente dos resultados experimentais observados por espectroscopia Raman. A apresentação dos resultados vai sendo feita seguindo de perto a metodologia adoptada no estudo deste material. Primeiro é identificada a origem dos fonões observados no espectro, daí que se tenha considerado oportuno introduzir aqui as características dos fonões do substrato de safira, que são activos em Raman. No processo de identificação dos fonões, a utilidade da espectroscopia Raman polarizada é realçada. Segue-se todo um trabalho conducente à calibração da frequência do fonão  $A_1(LO)$  em função da composição, em amostras relaxadas. O capítulo termina com o estudo do processo de relaxação ao longo da direcção de crescimento, a partir da medição da frequência do fonão dispersado a diferentes profundidades da amostra.

No capítulo oito inclui-se a investigação realizada sobre emissão intra iónica do  $\text{Er}^{3+}$  na rede do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , em que foi implantado. Neste contexto, houve necessidade de descrever, com algum pormenor, as características das transições electrónicas intra  $4f^{11}$  do ião  $\text{Er}^{3+}$  e o seu comportamento sob a acção do campo cristalino.

Este trabalho termina com o capítulo nove onde se encontram sumariadas as principais conclusões desta tese, e ainda com a alusão às perspectivas de estudos que, no

futuro, possam vir a contribuir para aumentar o conhecimento das propriedades vibracionais deste material.

## Capítulo 2 Propriedades dos materiais III-N

### 2.1 Introdução

Nas secções seguintes será feita a caracterização do material  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , partindo-se das propriedades estruturais e electrónicas dos nitretos binários GaN e InN mais relevantes à compreensão dos resultados experimentais tratados nesta dissertação. As técnicas geralmente adoptadas para crescimento destes materiais são também apresentadas. É contudo dado um ênfase especial à técnica de Deposição Química Organometálica em Fase de Vapor, por ser aquela que foi utilizada para crescer os filmes que integram o tema deste estudo.

### 2.2 Estrutura cristalina

O cristal misto de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  é uma solução sólida (liga) obtida a partir da “amalgama” dos binários GaN e InN. Na família dos nitretos do grupo III da tabela periódica, em condições de pressão e temperatura normais, as estruturas termodinamicamente estáveis são a wurzite (sistema hexagonal) e a blenda de zinco (sistema cúbico). Qualquer que seja o sistema de cristalização, o átomo de uma espécie tem coordenação tetraédrica em relação aos átomos da outra espécie [1].

No modelo das esferas rígidas, o agrupamento compacto hexagonal (*ach*) tem uma sequência de empilhamento do tipo ABABAB... e a simetria é hexagonal ao longo de todo o empilhamento. Quando o empacotamento se faz na sequência ABCABC... tem-se o agrupamento cúbico compacto (*acc*). Esta designação não traduz a destruição da simetria hexagonal, o que se prova colocando o cubo apoiado num vértice com a diagonal na vertical [2].

A fase hexagonal difere da cúbica apenas na sequência do empacotamento dos átomos dos elementos do grupo III (In, Ga) e do azoto (N), ao longo da direcção [0001] e [001], respectivamente. Na figura 2.1 mostra-se a sequência dos átomos e as ligações destes para cada uma destas fases. Pela figura facilmente se verifica que a camada constituída pelo vizinhos mais próximos é exactamente igual em ambos os sistemas.

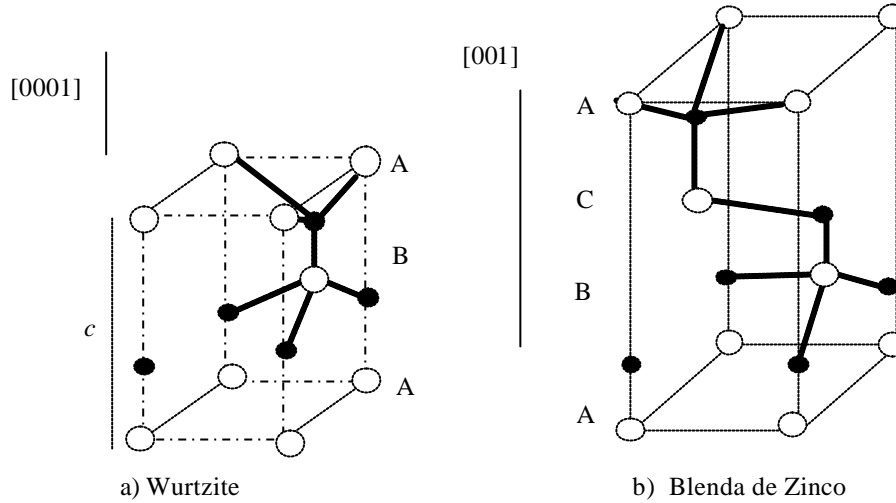


Figura 2.1 - Diagrama da sequência de empilhamento atômico (ex. átomo de Ga) e respectivas ligações: a) estrutura da wurtzite e b) blenda de zinco. *Adaptado de [3].*

Interessa sobretudo descrever em pormenor a estrutura da wurtzite (WZ) pois, neste trabalho, foram apenas estudadas amostras com simetria hexagonal. A estrutura do tipo WZ é obtida a partir de duas redes com agrupamento compacto hexagonal, de átomos de Ga (In) e de N respectivamente, com um deslocamento relativo de  $0.377c$  ao longo da direcção  $[0001]$ , em que  $c$  é a constante de rede nesta direcção. A partir da figura 2.1 a) vê-se que existem dois átomos de cada espécie com posições não equivalentes. Os vectores de base, em coordenadas cartesianas, associados a cada átomo na célula unitária são

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2\sqrt{3}}a\hat{y}, \text{ átomo do Grupo III}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} - \frac{1}{2\sqrt{3}}a\hat{y} + \frac{1}{2}c\hat{z}, \text{ átomo do Grupo III}$$

$$\vec{b}_3 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2\sqrt{3}}a\hat{y} + uc\hat{z}, \text{ átomo de azoto}$$

$$\vec{b}_4 = \frac{1}{2}a\hat{x} - \frac{1}{2\sqrt{3}}a\hat{y} + \left(\frac{1}{2} + u\right)c\hat{z}, \text{ átomo de azoto}$$

onde  $a$  e  $c$  representam as constantes de rede e  $u$  corresponde ao parâmetro interno de estrutura. No caso ideal de uma estrutura do tipo wurtzite,  $u = 8/3$  e  $c/a = (8/3)^{1/2}$  [4]. A figura 2.2, evidencia de forma clara a simetria hexagonal da wurtzite, a qual se constrói a partir de três células unitárias.



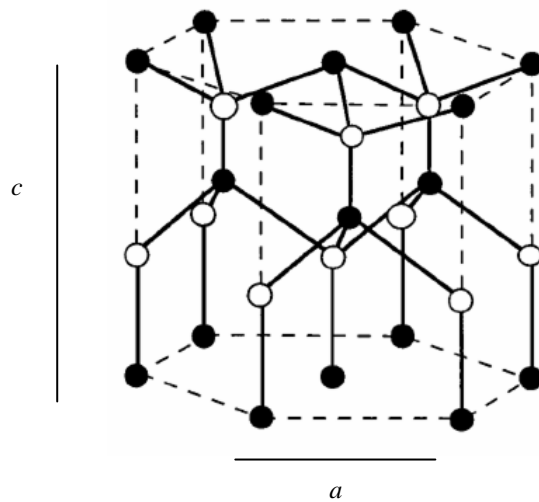


Figura 2.2 - Estrutura cristalina da wurtzite (WZ).

### 2.3 Técnicas de crescimento

As técnicas modernas de crescimento de semicondutores baseiam-se no crescimento epitaxial. A palavra *epitaxia*, que deriva do grego *epi* (sobre) e *táxis* (disposição), significa a formação de cristais cuja estrutura e orientação são determinadas pela natureza do cristal que lhe fica subjacente. Esta técnica surge como um meio para construir materiais, em particular estruturas semicondutoras, onde a deposição dos átomos possa ser controlada camada a camada.

Vários métodos, entre os quais a Deposição por Laser Pulsado (PLD- Pulsed Laser Deposition) [5] e a deposição reactiva por espalhamento (*Sputtering*) em alto vácuo, têm sido aplicados no crescimento dos nitretos do grupo III [6-8]. A técnica de crescimento epitaxial designada por Deposição Química Organometálica em Fase de Vapor (Metalorganic Chemical Vapor Deposition- MOCVD), iniciada nos finais da década de 60 [9], é também conhecida sob a designação de Epitaxia em Fase de Vapor por Organometálicos (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy- MOVPE). O processo de deposição em fase de vapor (CVD), aplicado a estes materiais, surge em 1969 quando Maruska e Tietjan [10] crescem cristais de GaN utilizando o  $\text{NH}_3$  como fonte de azoto e o Ga na forma do respectivo cloreto por reacção com o HCl gasoso. Osamura *et al* [11], servindo-se dos desenvolvimentos, então ainda recentes, na técnica que envolve a utilização de um feixe de plasma de electrões, publicam em 1975 o primeiro trabalho sobre a liga de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . No início dos anos 90 Yoshimoto *et al* [12] prepararam por MOCVD cristais de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  numa gama de temperaturas de crescimento de 500 a 800 °C, empregando o plano (0001) da safira como substrato. Actualmente, a técnica de MOCVD é uma das mais usadas no crescimento de heteroestruturas semicondutoras e em particular dos III-N,

liderando a produção comercial dos díodos laser (LDs) e dos díodos emissores de luz (LEDs), neles baseados.

Geralmente os reactores de MOCVD são desenhados visando uma geometria simples e o crescimento de superfícies com um diâmetro relativamente elevado. A concepção do reactor para o crescimento de superfícies uniformes e com um diâmetro apreciável colocou-se desde o início como um grande desafio. Para além das reacções químicas de superfície, também os processos de transporte na câmara do reactor são factores cruciais na deposição de filmes finos de qualidade. A geometria do reactor, condições térmicas, procedimento operacional e controlo sequencial, influenciam o comportamento do fluxo dos gases de transporte e dos precursores. Os receptores rotativos conferem maior homogeneidade às amostras, pois a rotação do disco gera um efeito de bombagem radial, o qual arrasta no sentido descendente o fluxo gasoso e impede o efeito térmico ascensional.

Actualmente, os precursores dos elementos III mais utilizados no crescimento de filmes e heteroestruturas III-N são o trimetil-gálio (TMGa) e trimetil-índio (TMIn) e o amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) como fonte de azoto [13]. Os precursores são arrastados pelo gás de transporte, geralmente  $\text{H}_2$  ou  $\text{N}_2$ . O gás de transporte borbulha nos precursores líquidos, sendo estes, por sua vez colocados em banhos térmicos para estabilizar a composição dos precursores no próprio gás de transporte. Este, saturado com os organometálicos, flui então até à entrada do reactor, e só aqui se mistura com o fluxo de gás que contém o precursor de azoto, para evitar que ocorram reacções prematuras [14].

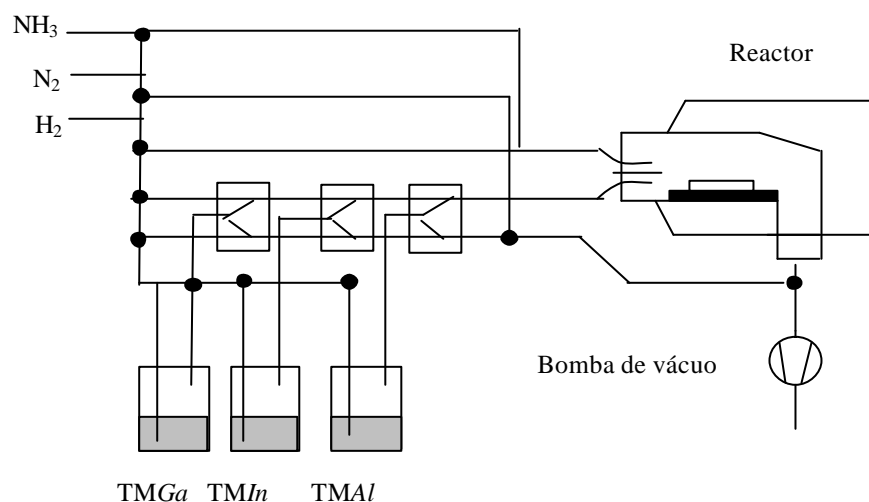


Figura 2.3 - Diagrama esquemático de um reactor de MOCVD convencional. Adaptado de [13,14].

Dada a importância que teve na história destes materiais mostra-se na figura 2.4 uma representação esquemática dos diversos componentes que compõem o reactor do tipo

TF-MOCVD desenvolvido por Nakamura [4]. Ele adaptou um reactor comercial de MOCVD, adicionando um fluxo secundário de  $N_2$  e  $H_2$  que entra no reactor, perpendicularmente ao substrato. Com isso reabilitou o interesse para que se continuasse a investigar os nitretos, pois conseguiu crescer filmes de GaN com as melhores características de mobilidade electrónica, propriedade fundamental para futuras aplicações à optoelectrónica, até então conseguidas.

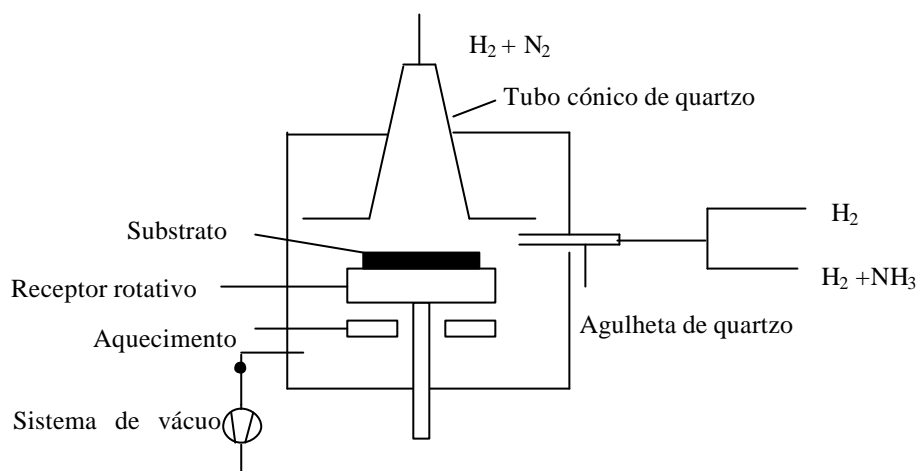


Figura 2.4 - Diagrama esquemático de um reactor de TF MOCVD usado no crescimento do GaN  
Adaptado de [4].

Os filmes de  $In_xGa_{1-x}N$  caracterizados nesta tese acompanharam o próprio progresso dos reactores comerciais desenvolvidos a partir de meados de 1997 pela *AIXTRON AG*<sup>1</sup> para o crescimento dos nitretos [15], e foram produzidos em reactores planetários pertencentes a ambas as séries *AIX2000* e *AIX2400*. Como esta investigação visa o estudo das propriedades físicas do material intrínseco, independente do tipo das características do reactor usado, é irrelevante o tipo de reactor.

Uma outra técnica, a *Molecular Beam Epitaxy*-MBE [14], hoje também bastante utilizada no crescimento dos nitretos exigiu modificações complexas nos equipamentos [16], em virtude do azoto molecular não se decompor nas condições padrão de temperatura (650°C-800°C). S. Yoshida [7] cresceu  $In_xGa_{1-x}N$  por MBE, em substratos de safira, empregando o  $NH_3$  como a fonte de azoto, e obteve amostras com boa qualidade cristalina, que apresentavam uma superfície espelhada, quando a temperatura de crescimento ( $T_g$ ) era cerca 780 °C. O investigador N. Grandjean e os seus colaboradores, no pressuposto de que o  $In_xGa_{1-x}N$  era o material fundamental nos LEDs, têm desenvolvido um trabalho extenso dedicado ao crescimento, por MBE, de camadas simples [18], estruturas quânticas simples

<sup>1</sup> <http://www.aixtron.com>

(SQW) e múltiplas (MQW) [19, 20] e pontos quânticos (QD) deste material [21]. Apesar das potenciais vantagens do crescimento por MBE em relação à técnica de MOCVD, como por exemplo o controlo de composição e de perfis de dopagem das estruturas ao nível da monocamada e ainda maior facilidade na utilização de técnicas de monitorização *in situ* [22], a falta de qualidade óptica das estruturas III-N, face às produzidas por MOCVD, fez a comunidade científica concluir, que a técnica de MBE não era viável na tecnologia dos dispositivos baseados nos III-N. Recentemente observaram-se algumas mudanças, a julgar pelas publicações recentes que demonstram a operacionalidade de LDs baseados em MQW  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  à temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ), crescidos por MBE [23, 24].

Qualquer que seja a técnica de crescimento, a dopagem das amostras é fundamental para a construção dos dispositivos. Depois de ultrapassada a dificuldade em dopar o GaN *tipo-p* (ver referências em [45]), pode-se dizer que este processo é actualmente perfeitamente controlado. O precursor mais comum para dopar *tipo-p* as amostras crescidas por MOCVD é o bis-ciclopentadienil de magnésio ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) e o bis-metilciclopentadienil de magnésio ( $\text{MCp}_2\text{Mg}$ ). No caso da dopagem *tipo-n*, o silício e o germânio, através dos respectivos hidretos  $\text{SiH}_4$  e  $\text{GeH}_4$ , são os mais convenientes [10].

## 2.4 Substratos e estado de tensão

De um modo geral, a escolha de um substrato cujas constantes de rede no plano de crescimento coincidam o mais possível com as do material que se pretende crescer aumenta consideravelmente a qualidade cristalina do filme a crescer. A quantificação do grau de adaptação entre as constantes de rede do substrato ( $a_{sub}$ ) e do filme ( $a_f$ ), no plano de crescimento, é feita através do parâmetro  $f_m$  que se define por [25]

$$f_m = \frac{a_f - a_{sub}}{a_{sub}}. \quad (2.1)$$

De acordo com a definição anterior, este parâmetro é linear com as constantes de rede e a sua dependência com a composição,  $x$ , e, no caso dos cristais mistos, pode ser determinada recorrendo à lei de Vegard [26]. Aplicada ao  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  a composição da amostra,  $x$ , deve ser entendida como a fracção molar de InN tal que se mantenha a relação de 1:1 na formula unitária, ou seja

$$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} = x\text{InN} + (1-x)\text{GaN}. \quad (2.2)$$

A maior parte dos filmes finos crescidos sobre um substrato estão em tensão. Na figura 2.5 representa-se esquematicamente a estrutura de uma camada epitaxial sujeita a uma tensão de compressão. Mesmo que à  $T_g$  as constantes de rede sejam praticamente coincidentes, o arrefecimento posterior introduz no filme um estado interno de tensão se os respectivos coeficientes de expansão térmica diferirem. Tipicamente, quando o parâmetro  $f_m$  é baixo ( $\sim 1\%$ ) existem três regimes usados para classificar uma estrutura semicondutora em camadas [25].

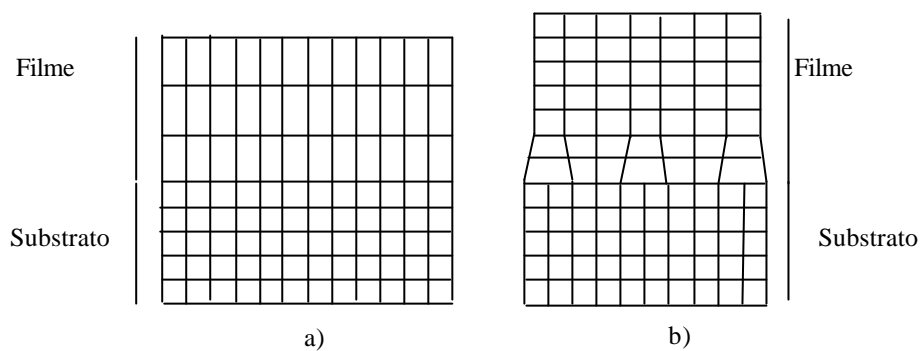


Figura 2.5 - Estrutura de uma camada epitaxial sujeita a uma tensão de compressão: a) regime pseudomórfico; b) relaxada por deslocações na interface.

No regime pseudomórfico, em que o filme tem exactamente o mesmo valor da constante de rede do substrato, a interface filme/substrato é coerente e termodinamicamente estável, e as tensões são acomodadas por uma distorção tetragonal. O crescimento pseudomórfico é o regime de interesse para os dispositivos. Quando a camada cresce acima de uma espessura crítica,  $h_c$  o regime é metaestável, e a acomodação das tensões faz-se através da formação de deslocações na interface com o substrato, de tal modo que o parâmetro  $f_m$  de tensão na camada em relaxação é inferior ao parâmetro  $f_m$  na interface. A camada cresce neste regime até à relaxação completa.

Na tabela 2.I apresentam-se os valores das constantes de rede de alguns dos substratos mais utilizados no crescimento dos III-N. Na impossibilidade de se dispor de cristais binários III-N, com as dimensões adequadas, que pudessem servir de substratos, a obtenção de cristais dos III-N por epitaxia tem-se feito recorrendo a outros substratos. A safira tem sido um dos mais usados, pois além de ser estável a temperaturas bastante elevadas, necessárias ao crescimento dos filmes dos III-N, é também um cristal transparente na região visível do espectro electromagnético (energia de *hiato*,  $E_g \sim 9$  eV) [27], e além do mais existe no mercado com uma qualidade cristalina excelente, a baixo

custo, e com as dimensões desejáveis ao corte de discos para deposição e produção em massa.

Tabela 2.I - Constantes de rede e coeficientes de expansão térmica dos binários GaN e InN e de alguns dos substratos mais usados no crescimento dos III-N (300K). *Adaptado de* [28-30].

	Coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) $\times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$	Constante de rede $/\text{\AA}$		
		$a$	$b$	$c$
GaN	5.59( $\alpha_a$ ); 3.17( $\alpha_c$ )	3.189		5.185
InN <sup>a)</sup>	$\sim 4(\alpha_a)$ ; $\sim 3(\alpha_c)$	3.5378	-	5.7033
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5( $\alpha_a$ ); 8.5( $\alpha_c$ )	4.758	-	12.991
6H-SiC	4.2( $\alpha_a$ ) ; 4.7( $\alpha_c$ )	3.08	-	15.2
3C-SiC	2.7	4.36	-	-
ZnO	4.2( $\alpha_a$ ) ; 4.7( $\alpha_c$ )	3.252	-	5.213
GaAs	6.0	5.653	-	
Si	3.59	5.43	-	
LiGaO <sub>2</sub>	....	5.402	6.372	5.007
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( <i>espinela</i> )	7.45	8.083		

<sup>a)</sup> Dependente da qualidade cristalina das amostras, verifica-se uma certa dispersão nos valores das constantes de rede até agora publicados [29].

Um dos planos da safira mais usado no crescimento é o plano (0001). A deposição do material III-N é feita de modo que a célula unitária deste sofra uma rotação de 30° em torno do eixo  $c$ . Na figura 2.6 ilustra-se a orientação relativa da rede cristalina da safira e

do III-N projectadas no plano basal. Com uma rotação de  $30^\circ$  obtêm-se, por exemplo para o caso do GaN e do InN, um valor de  $f_m$  de 16% e 28%, respectivamente.

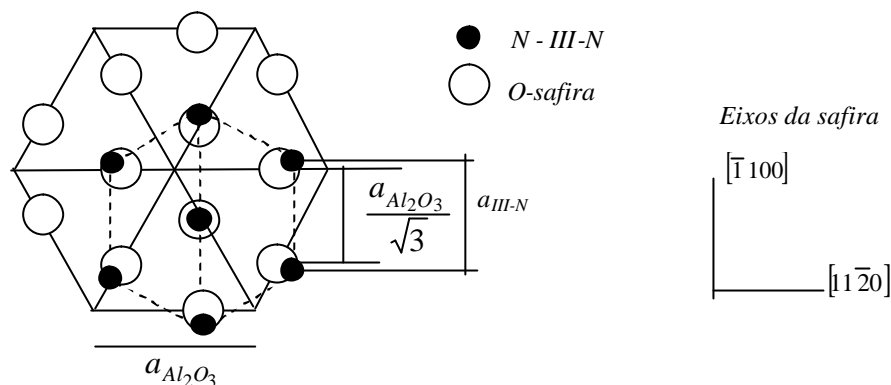


Figura 2.6 - Representação esquemática do arranjo atômico no plano basal entre a rede do substrato de safira e o filme III-N. *Adaptado de* [31].

A diferença nos coeficientes térmicos e nas constantes de rede entre os substratos (ver tabela 2.I), impediram o crescimento de filmes de grande qualidade cristalina por MOCVD, até que, em finais dos anos 80, Amano e os seus colaboradores [32], adaptando o método de Yoshida *et al* [33] no crescimento de GaN por MBE, mostraram que a introdução de uma camada fina ( $< 20$  nm) intermédia de AlN, crescida a baixa temperatura, aumentava espantosamente a qualidade cristalina do filme subsequentemente crescido por epitaxia. Posteriormente Nakamura [34] provava que o GaN também podia ser usado como camada intermédia (*buffer*). O processo de crescimento diz-se então bietápico, enfatizando a importância da *buffer*. Outros factores tais como o processo de tratamento prévio da superfície do substrato antes da deposição da *buffer*, a espessura e o tratamento térmico desta, jogam também um papel importante na qualidade cristalina final dos filmes [10].

O crescimento da liga ternária  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  por MOCVD torna-se particularmente difícil, sobretudo ao nível do controle da composição da liga, por diversas razões, em que se destaca a circunstância da pressão do azoto (N) em equilíbrio com o cristal InN ser extremamente elevada [35] e o facto de, às temperaturas comuns de crescimento da liga, a pressão de vapor do In se tornar cerca de dez vezes superior à do Ga [36]. A partir dos resultados publicados na literatura, o crescimento do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de qualidade deve ser realizado em condições de elevada taxa molar V/III para prevenir a formação de gotas de In metálico à superfície. Na gama de temperaturas 750-800 °C são geralmente usadas taxas V/III semelhantes às usadas para o GaN (tipicamente entre 1000 e 10 000) [10]. Para temperaturas mais baixas, (500-700°C), são necessárias taxas de V/III superiores (~ 15000) [37-39]. Geralmente os gases de transporte são o  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  ou ambos. Certos resultados experimentais referem-se à importância da natureza do gás de transporte na incorporação

de índio [40-42]. Os resultados experimentais publicados indicaram ainda que a qualidade cristalina do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  melhorava substancialmente quando este era crescido sobre uma camada espessa de GaN ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), crescida após a deposição da camada fina ( $300 \text{ \AA}$ ) intermédia de GaN sobre o substrato de safira [43]. Com o crescimento dos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sobre GaN, reduz-se para  $\sim 11\%$  o parâmetro  $f_m$ . O processo de crescimento do GaN por MOCVD em substratos de safira está hoje completamente estabelecido. Na figura 2.7 descreve-se esquematicamente as diversas etapas, que consistem:

1. No tratamento prévio do substrato: a temperatura do substrato sobe até  $\sim 1000^\circ\text{C}$  com vista à reorganização e aumento da qualidade da superfície. Por vezes este processo faz-se em atmosfera de  $\text{H}_2$  ou  $\text{NH}_3$ . No caso de ser usado  $\text{NH}_3$  verifica-se a nitruração da superfície do substrato de safira [44];
2. Na deposição da buffer: segue-se o arrefecimento do substrato até um valor de temperatura que varia entre  $500$  a  $800^\circ\text{C}$ , após o qual é depositada a camada intermédia, pouco espessa ( $< 10 \text{ nm}$ ), de acomodação das tensões, de GaN ou AlN. Para além da temperatura, são também parâmetros importantes, nesta fase, a espessura da camada, o fluxo dos precursores, e a taxa da fracção molar N/III;
3. No tratamento térmico da buffer: faz-se subir a temperatura desta camada até um valor bastante elevado, o qual é mantido durante um certo intervalo de tempo, para recristalização e consequente aumento da qualidade cristalina, sob a acção de um dado fluxo de amónia, para que se consiga a estabilização da superfície;

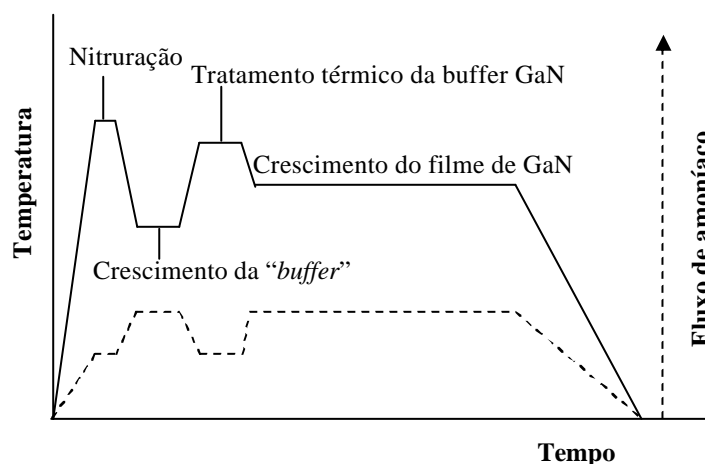


Figura 2.7 - Diagrama esquemático do processo bietápico de crescimento por MOCVD dos filmes de GaN, evidenciando o perfil de temperatura e fluxo de amónia versus tempo. *Adaptado de [10].*



4. No crescimento da camada principal de filme (GaN): finalmente é depositada a camada de GaN, onde o controlo dos parâmetros, temperatura, fluxo dos precursores, taxa da fracção molar N/III e espessura, vai ainda ditar a qualidade estrutural óptica e electrónica final do filme.

Os filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  contêm geralmente uma densidade de deslocações elevada ( $10^8 - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) em virtude do valor de  $f_m$  na interface  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  ser elevado. Utilizando uma camada epitaxial de GaN crescido lateralmente, designada de substrato *epitaxial lateral overgrown- ELOG* (ver detalhes em [45]), Nakamura conseguiu uma diminuição drástica na densidade de deslocações na camada de GaN, e com isso aumentar o tempo de vida dos LDs, onde a camada activa é de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Desde então a utilização deste tipo de substratos tem evoluído bastante.

Outros substratos têm também sido utilizados com vista não só à redução das tensões nos filmes III-N, caso do SiC, como também à incorporação dos nitretos na já existente tecnologia do silício, utilizando substratos de Si (100) e Si (111) [16]. A investigação de substratos alternativos aos convencionais, como por exemplo os óxidos de ZnO,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NdGaO}_3$  e  $\text{LiGaO}_2$  de elevada estabilidade térmica e similaridade nos parâmetros de rede com os do GaN, tem também conhecido avanços significativos no crescimento por MOCVD [10, 13].

A produção de substratos nativos, continua a ser uma prioridade [46]. A investigação feita na produção de “*discos de deposição de GaN*” por técnicas de epitaxia [47] e por crescimento de cristais únicos em condições de alta pressão<sup>2</sup> conduziu recentemente à produção de substratos de GaN onde a densidade de deslocações é apenas de  $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

## 2.5 Micro estrutura dos filmes III-N crescidos por MOCVD

As fases iniciais de crescimento são de extrema importância na qualidade final dos filmes. O crescimento epitaxial pode ser bidimensional (2D), tridimensional (3D), resultado da formação de *ilhas* cuja dimensão é de alguns nanómetros, ou misto, onde coexistem os anteriores modos de crescimento. No primeiro caso obtêm-se superfícies lisas enquanto que nos dois últimos modos as superfícies são rugosas.

O papel da *buffer* é promover o aumento da densidade de centros de nucleação devido à diminuição na energia interfacial entre o III-N e a *buffer*. Como os centros de nucleação existem em grande número, a maturação deste núcleos induz uma coalescência

---

<sup>2</sup> Ver [www. topgan.fr.pl](http://www.topgan.fr.pl)

rápida das diversas regiões em crescimento da superfície e o crescimento prossegue camada a camada (2D) (figura 2.8). Os filmes de III-N que cresceram segundo um modo 2D apresentam uma estrutura do tipo colunar (figura 2.9), inferida pela distribuição das deslocações geralmente observadas por microscopia electrónica de transmissão (TEM) [48]. A orientação relativa entre as cristalites tem duas componentes, associadas à rotação no plano de crescimento e ao ângulo que o respectivo eixo  $c$  faz com a direcção de crescimento.

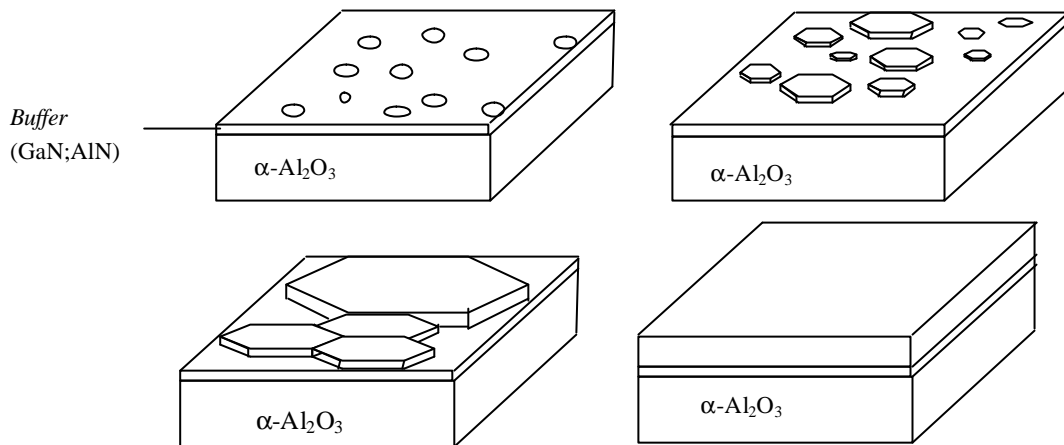


Figura 2.8 - Diagrama esquemático do processo de crescimento 2D dos filmes III-N. Adaptado de [10].

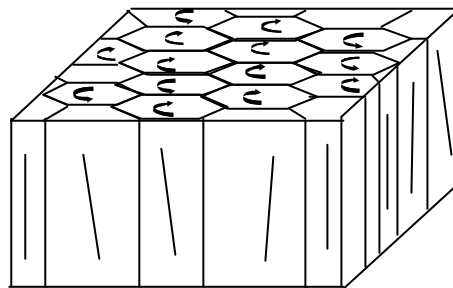


Figura 2.9 - Modelo de crescimento colunar nos filmes III-N. A figura ilustra a distribuição que pode ocorrer na orientação relativa entre as cristalites. Adaptado de [48].

### 2.5.1 Relaxação no $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

A constatação experimental de que os LEDs com camada activa de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  eram, no que respeita à eficiência de emissão, insensíveis à densidade de deslocações [45], relegou para segundo plano a investigação fundamental dos processos de relaxação em

camadas simples de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Por outro lado, a dificuldade em crescer filmes de boa qualidade com um teor elevado de índio, e com uma espessura que viabilizasse o estudo sistemático de algumas propriedades fundamentais deste material, a que se acresce o facto do interesse tecnológico estar direccionado para o crescimento das MQW e SQW, levou a que a maior parte dos estudos, até hoje publicados, diga respeito sobretudo a este tipo de estruturas.

O processo de relaxação em camadas epitaxiais de sistemas cúbicos II-V e III-V, está tratado de forma exaustiva em diversos textos de revisão, onde diferentes modelos de cálculo de  $h_c$  são confrontados com resultados experimentais. Em muitos destes modelos, quando  $f_m > 3\%$  ocorre o crescimento segundo o modo Stranski-Krastanov (SK), em que durante a fase inicial de crescimento a relaxação das tensões é mediada pela formação de *ilhas* [49] e não através da formação de deslocações na interface. Consequentemente, se tal fosse aplicável aos nitretos com estrutura WZ, onde o parâmetro de acomodação,  $f_m$ , entre o filme e o *substrato virtual* de GaN é bastante elevado, o crescimento de camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  deveria ocorrer segundo o regime SK. M. Albretch *et al* [50] propôs um mecanismo de relaxação para explicar o crescimento contínuo de camadas de um filme sobre um substrato, quando o  $f_m$  é elevado. O mecanismo baseia-se na formação de áreas (*grainlets*) que se caracterizam por ter um  $f_m$  simétrico ao da camada epitaxial envolvente, o que pode acontecer por exemplo quando a orientação cristalográfica difere da do meio que as rodeia.

A influência da densidade de deslocações da camada de GaN obtida por diferentes técnicas, no processo de relaxação dos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  nela crescidos é uma questão que tem sido colocada em amostras crescidas pelas mais correntes, MBE [18] e MOCVD [51]. Neste último caso Srinivasan *et al* [51] verificou que o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  crescido em GaN com diferentes densidades de deslocações experimenta diferentes processos de relaxação. No caso em que a densidade de deslocações é elevada, observa-se a relaxação elástica através da formação de defeitos piramidais (defeitos em V) [52], enquanto que na situação oposta a relaxação é plástica e ocorre via escorregamento.

H. Amano *et al* investigaram a  $h_c$  em filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0.05 < x < 0.20$ ) crescidas em GaN relaxado por MOCVD, tendo estimado um valor de  $h_c \sim 40$  nm [53], e independente da composição. N. Grandjean *et al* [18], utilizando a técnica de difracção dos electrões de alta energia reflectidos (RHEED- Reflection High Energy Electron Diffraction), quantificou a espessura crítica na liga de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0.1 < x < 0.50$ ), crescida em GaN por MBE, pela transição do crescimento 2D para o 3D. A espessura crítica determinada foi de 3 mono-camadas (ML) para  $x = 0.3$  e de 7ML para  $x = 0.12$ . A monitorização da evolução da fotoluminescência em função do aumento da espessura das amostras ( $40 < h < 1$   $\mu\text{m}$ ), crescidas por MOCVD, foi também usada para estimar o valor de  $h_c$ , no pressuposto de que a emissão de um nível profundo era devida a defeitos, e que a emissão a mais alta energia era associada à transição banda à banda [54]. Sendo assim, foi

determinada uma espessura crítica de 60 nm e 100 nm, respectivamente para  $x = 15\%$  e  $x = 8\%$ . Um facto ainda importante neste trabalho de Parker *et al* é o de terem observado que a transição para o crescimento 3D estava associada à relaxação da camada. Gorgens *et al* [55], caracterizou um conjunto de amostras ( $x < 33\%$ ) usando a difracção de raios X de alta resolução (HR-XRD) e demonstrou que pode ser crescida por MOCVD, praticamente pseudomórfica ao GaN, uma única fase de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  até uma espessura de 100 nm, com  $x \sim 11.5\%$ .

A equipa de investigação, no seio da qual o trabalho que se descreve nesta tese foi desenvolvido, demonstrou, através de estudos complementares de caracterização estrutural do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , que a relaxação ao longo da direcção de crescimento pode ocorrer de forma não uniforme. Nesses trabalhos, diferentes técnicas de caracterização estrutural, entre as quais HR-XRD, espectrometria de dispersão de Rutherford (RBS) e espectroscopia electrónica de varrimento (SEM), permitiram estabelecer a espessura crítica em função da composição em amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  crescidas por MOCVD. Observou-se que era possível crescer filmes com  $x \sim 20\%$  coerentes com o GaN até uma espessura de  $\sim 60$  nm. A partir daí o filme começava a relaxar, e simultaneamente assistia-se a um aumento da fracção molar de In [57]. O valor experimental de  $h_c$  determinado concorda com as previsões do modelo de R. People *et al* [58]. A constatação experimental, por diversos grupos de investigação, da dependência de  $h_c$  [18, 54, 57] com a composição, indicou que o estado de relaxação das amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  não pode ser estabelecido usando meramente um critério de espessura, pois os resultados experimentais mostraram que é possível crescer amostras deste material com uma espessura razoável praticamente coerentes com o GaN, se a composição não tiver excedido o valor crítico,  $x_c$ , para essa espessura [57]. O conhecimento sobre os processos de relaxação do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  até agora discutidos, podem vir a beneficiar muito com as técnicas “*in situ*”, recentemente aplicadas para monitorizar o crescimento das amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  crescidas por MOCVD [59].

## 2.6 Propriedades electrónicas

A estrutura de bandas electrónicas do GaN com simetria hexagonal, é de entre todos os nitretos a estrutura mais bem estudada do ponto de vista teórico e experimental [60-67], e será usada para descrever as propriedades genéricas da estrutura de bandas dos binários III-N com estrutura da wurtzite e das transições electrónicas banda à banda.

Na aproximação *quasi-cúbica*, a análise da estrutura de bandas da WZ é analisada usando a semelhança desta estrutura com a da blenda de zinco ao longo da direcção [111] [68]. Na estrutura de bandas da wurtzite, a banda de valência é desdobrada devido ao efeito do campo cristalino, ausente na estrutura blenda de zinco. Na figura 2.10 apresenta-se um diagrama esquemático da estrutura de bandas no centro de zona de Brillouin. As transições

electrónicas entre a banda de condução  $G_7$  (C) e cada uma das bandas de valência  $G_9$  (A),  $G_7$  (B) e  $G_7$  (C), correspondem respectivamente às emissões dos excitões livres A, B e C. Como se pode constatar, o extremo da banda de valência e de condução surgem para o mesmo valor de  $\vec{k}$ , o que significa que o material é de *hiato directo*. A energia de *hiato*,  $E_g$ , corresponde à diferença de energia entre o topo da banda de valência  $G_9$  (A), e o topo da banda de condução  $G_7$  (C) [62].

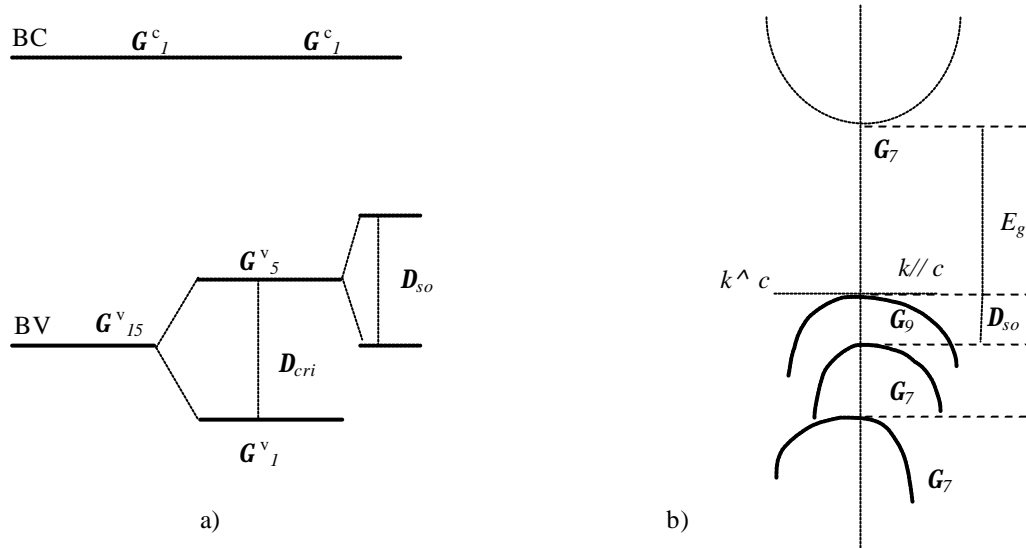


Figura 2.10 - a) O efeito do campo cristalino no levantamento da degenerescência da banda de valência e o acoplamento *spin-órbita* no centro de zona de Brillouin ( $G$ ) para o caso do WZ-GaN. b) Representação esquemática da estrutura de bandas no WZ-GaN. Adaptado de [62, 67].

Num semiconductor ideal, os electrões ( $e$ ) e os buracos ( $h$ ) que termalizam acumulam-se nos extremos das banda de condução e de valência onde recombinaem. Em consequência, se o material for de *hiato directo* e as transições forem permitidas por *dípolo eléctrico*, os pares  $e$ - $h$  recombinaem com uma probabilidade elevada. Consequentemente, os semicondutores com estas características são excelentes emissores de luz e são fundamentais à construção de dispositivos emissores de luz como os lasers e os LEDs.

A presença de tensões residuais internas nas epicamadas introduz alterações nas constantes de rede e, em casos extremos, pode alterar a própria simetria do material. A alteração na estrutura de bandas reflecte-se na variação do  $E_g$  do material. O efeito da tensão biaxial nas transições excitónicas no GaN [61, 63, 65] permitiu determinar parâmetros importantes da estrutura de bandas electrónicas deste material. Sobre este tópico recomenda-se a leitura da referência [69] onde se revê de forma crítica os parâmetros de bandas electrónicas de vários materiais contendo azoto, em particular dos III-N.

Quando a tensão biaxial não é muito elevada ( $|\mathbf{e}_{xx}| \sim 1\%$ ) [61], a energia de *hiato* fundamental pode ser calculada como

$$E_g(\mathbf{e}_{xx}) = E_g(0) + b\mathbf{e}_{xx} \quad (2.3a)$$

na qual

$$\mathbf{e}_{xx} = \mathbf{e}_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (2.3b)$$

e onde  $a_0$  e  $a$  representam respectivamente, as constantes de rede na situação relaxada e sob tensão.

Tabela 2.II - Valores de  $b$  em epicamadas de GaN.

	Amano <i>et al</i> (1988) [70]	Volm <i>et al</i> (1996) [61]	W. Shan <i>et al</i> (1996) [63]	A. Shikanai <i>et al</i> (1997) [65]
$\sim b$ /eV	-6 <sup>a)</sup>	-8	-10 <sup>a)</sup>	-8 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Valores estimados a partir do valor de  $\mathbf{e}_{zz}$  experimental, assumindo a igualdade  $\mathbf{e}_{zz} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}}\mathbf{e}_{xx}$ ,

onde  $C_{ij}$  são as constantes elásticas do GaN [71].

Pelas razões já abordadas, nas camadas crescidas epitaxialmente é difícil separar qual dos efeitos, diferença nos parâmetros de rede ou nos coeficientes térmicos, influencia as transições excitônicas, e consequentemente o  $E_g$ . Para os parâmetros de rede determinados experimentalmente contribuem ambos os factores, e consequentemente é perfeitamente justificável a dispersão nos valores de  $b$  indicados na tabela 2.II.

Em relação à dependência do  $E_g$  com a temperatura, J. W. Fox *et al* [72], faz uma síntese interessante sobre os vários estudos publicados. Estes autores concluem que, se se tiver em conta uma energia de ligação de 25 meV no valor de energia do excitão livre A (300 K), existe um acordo razoável, até à  $T_{amb}$ , entre os vários resultados experimentais publicados sobre a dependência da energia dos excitões livres com a temperatura [73-75] e a expressão empírica obtida por B. Monemar, dada por

$$E_g(T) = 3.503 + \frac{(5.08 \times 10^{-4} T^2)}{(T - 996)}, \quad (2.4)$$

que envolveu amostras de GaN com cerca de 100  $\mu\text{m}$  de espessura crescidas em safira [76]. Na figura 2.11, comparam-se as várias dependências do  $E_g$  do GaN com a temperatura, até à  $T_{amb}$ .

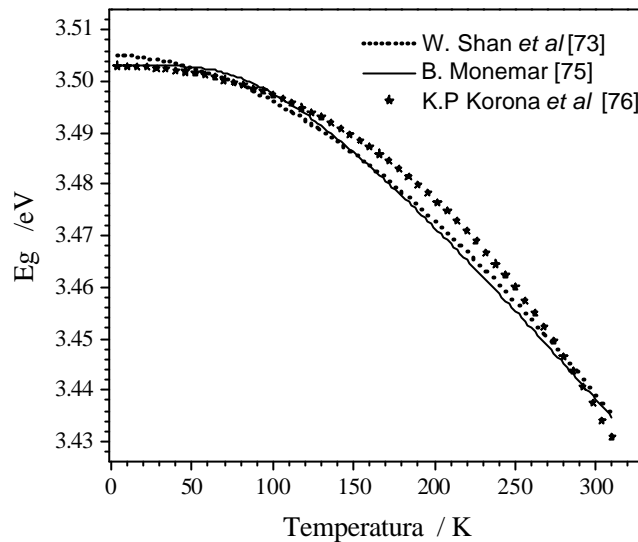


Figura 2.11 - Dependência do  $E_g$  do GaN com a temperatura.

A energia de *hiato* fundamental do InN  $E_g = 1.89$  (300 K) [6] foi até há bem pouco tempo considerado o valor de referência, mas a controvérsia instalou-se relativamente ao verdadeiro valor do  $E_g$  do InN, com a publicação do valor de 1.1 eV por T. Inushima *et al* [77]. Uma das razões muitas vezes apontada para justificar as discrepâncias até agora encontradas, é a dificuldade em determinar com precisão a energia de *hiato* fundamental, a partir de medidas de absorção e de fotoluminescência, quando a densidade de portadores presente nas amostras é elevada ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), pois a energia de *hiato* é desviada em consequência do preenchimento das bandas (*Burstein-Moss shift*) [78]. Outros factores tais como a anisotropia das bandas [79], as interacções *eléctrono-impurezas* e o estado de tensão das amostras contribuem também para a dispersão de resultados.

Em virtude do grande avanço conseguido nas técnicas de crescimento do InN, que conduziram recentemente à produção de amostras de grande qualidade e com uma densidade de portadores  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [80], o  $E_g$  do InN tem sofrido ultimamente permanentes actualizações<sup>3</sup>. A investigação teórica na estrutura de bandas deste material propõe um  $E_g$  para o WZ-InN de 0.8 eV [81], abrindo caminho à possibilidade do valor de  $E_g$  ser inferior a 1 eV. Trata-se contudo de uma questão ainda em aberto que tem vindo a ser intensamente investigada do ponto de vista teórico [82, 83] e experimental [84-87].

<sup>3</sup> <http://www.semiconductors.co.uk/nitrides.htm>

Durante muito tempo a dependência do  $E_g$  com a composição,  $E_g(x)$ , no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  foi interpretada tendo por base o conceito tradicional de uma liga isovalente *normal* [88, 89]. Na ausência de transições estruturais de fase, a energia de *hiato* fundamental da liga semicondutora  $\text{B}_x\text{A}_{1-x}\text{C}$ , formada por substituição de um átomo por outro com o mesmo número de electrões de valência, é descrita por

$$E_g(x) = xE_g\text{BC} + (1-x)E_g\text{AC} - bx(1-x), \quad (2.5)$$

onde  $b$  é conhecido por *coeficiente óptico de curvatura* [90].

A expressão (2.5) significa que as bandas de valência e de condução de cada um dos binários se movam como um todo, sem que haja formação de estados localizados dentro da banda proibida à medida que composição aumenta. Em geral o valor do coeficiente  $b$  é  $< 1$  e independente da composição.

As implicações de um valor de  $E_g < 1$  eV para o InN, na análise dos trabalhos até agora publicados sobre a dependência do *hiato* fundamental do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  com a composição, é manifesta, pois o valor de  $b$  a extrair dos resultados experimentais depende do valor do  $E_g$  assumido para cada um dos binários. A maior parte dos estudos publicados [91-98] foram interpretados com base no  $E_g(\text{InN}) = 1.89$  eV [6], o que deu lugar a uma diversidade de valores de  $b$  (3.8 eV a 4.4 eV), que dentro do espírito da equação (2.5) são extremamente elevados. Para interpretar o comportamento *anómalo* do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  também foram propostos valores de  $b$  *elevados* e dependentes da composição [97, 99]. Certos autores [88, 89], referem que, mesmo na ausência de *clusters* atômicos, esta característica de  $b$  poderá estar associada à localização das funções de onda dos *buracos*. Naturalmente que o valor de  $b$  será muito menor se a energia de *hiato* do InN se vier a confirmar ser  $\sim 0.8$  eV.

No  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  vários factores têm contribuído para que a variação da energia de *hiato* com a composição  $x$  não reúna o consenso dos investigadores. De entre estes, destaca-se a dificuldade em determinar um valor fiável da composição nas epicamadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , tendo em consideração o estado de tensão destas, a utilização de diferentes técnicas de medição da energia de *hiato* e ainda critérios distintos para a respectiva localização espectral.

A particularidade deste material, no que se refere à dependência da energia de emissão (luminescência) com o  $E_g$ , observada experimentalmente por K. O'Donnell *et al* [100] para um conjunto diverso de estruturas, QW, díodos, camadas simples, etc, crescidas por MOVPE, sugeria que a emissão apenas dependesse da composição das amostras e não do tipo de estrutura, tendo sido estabelecida a relação



$$E_{PL} = 1.453(3)E_g - 1.54(8) \quad (0 < x < 0.41). \quad (2.6)$$

Este resultado experimental era algo de extraordinário e fomentou mais ainda a curiosidade para estudar a essência deste material. O objectivo era encontrar uma interpretação física que permitisse explicar a elevada eficiência na emissão de luz por este material, mesmo em presença de uma densidade de deslocações elevada.

Ultimamente, utilizando a técnica de micro análise com feixe de electrões (EPMA), foi estabelecida a relação entre a energia de emissão, observada por catodolumiscência (CL), e a respectiva composição local, em amostras crescidas por MOVPE com espessuras superiores a 100 nm [101],

$$E_{CL} = 3.40(1) - 3.91(5)x \quad (0 < x < 0.23). \quad (2.7)$$

A combinação das expressões (2.6) e (2.7) permitiu naturalmente estabelecer a relação entre  $E_g$  e a composição em amostras crescidas por MOVPE [102].

Na figura 2.12 são comparadas as várias dependências da energia de *hiato* com a composição, até agora publicadas.

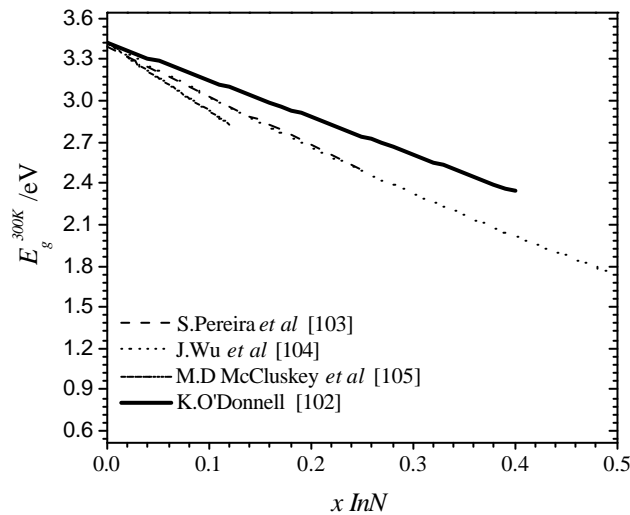


Figura 2.12 - Dependência do  $E_g$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  com a composição.

Apesar do esforço desenvolvido mais recentemente pelos diversos grupos de investigação [102-105] para controlar os factores que podem mascarar o verdadeiro comportamento de  $E_g(x)$  neste material, a incerteza permanece.

## 2.7 Bibliografia

- 1 J. H. Edgar, em *Properties of Group III Nitrides*, editado por J.H. Edgar, EMIS Datareviews series N°11, INSPEC, London (1994).
- 2 F. A. Cotton e G. Wilkinson, em *Química Inorgânica*, trad. de H. Macedo, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora SA., Rio Janeiro (1982).
- 3 Chin-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen e A. Zunger, Phys. Rev. B. 46, 10086 (1992).
- 4 Nakamura e G. Fasol, em *The Blue Laser Diode- GaN Based Light Emitters and Lasers*, Springer-Verlag, NewYork (1997).
- 5 R. D. Vispute, H. Wu e Narayan, J. Appl. Phys. 67, 1549 (1995).
- 6 T. L. Transley e C. P. Foley, J. Appl. Phys. 59, 3241 (1986).
- 7 W. J. Meng, J. A. Sell, T. A. Perry, L. E. Rehn e P. M. Baldo, J. Appl. Phys. 75, 3446 (1994).
- 8 K. S. A. Butcher, H. Dou, E. M. Goldys, T. L. Tansley e S. Srikeaw, Phys. Stat. Sol. (c) 0, 373 (2002).
- 9 H. M. Manasevit, Appl. Phys. Lett. 12, 156 (1968).
- 10 O. Briot em *Group III Nitride Semiconductor Compounds-Physics and Applications*, editado por Bernard Gil, Clarendon Press, Oford (1998) p.70.
- 11 K. Osamura, S. Naka e Y. Murakami, J. Appl. Phys. 46, 3432 (1975).
- 12 N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki e A. Katsui, Appl. Phys. Lett. 59, 2251 (1992).
- 13 T. Matsuaoka, em *GaN and Related Materials-Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, M. O Manasreh, vol. 2, editado por Stephen J. Pearton, G&B Science Publisher, Amsterdam (1997) p.53.
- 14 V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov e D. Bimberg em *Epitaxy of Nanostructures-NanoScience and Technology*, Springer-Verlag, New York (2004).
- 15 Brite-Euram Project Rainbow contract no.BRPR-CT96-0304.
- 16 S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan e R. Van. Overstraeten, J. Appl. Phys. 87, 965 (2000).
- 17 S. Yoshida, J. Appl. Phys. 81, 7966 (1997).
- 18 N. Grandjean e J. Massies, Appl. Phys. Lett. 72, 1078 (1998).
- 19 N. Grandjean, J. Massies, S. Dalmaso, P. Vennéguès, L. Siozade e L. Hirsch, Appl. Phys. Lett. 74, 3616 (1999).
- 20 B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, L. Siozade e J. Leymarie, Appl. Phys. Lett. 77, 1268 (2000).
- 21 B. Damilano, N. Grandjean, S. Dalmaso e J. Massies, Appl. Phys. Lett. 75, 3751 (1999).
- 22 N. Grandjean, B. Damilano e J. Massies J. Phys.: Condens. Matter 13, 6945 (2001).

- 23 S. E. Hooper, M. Kauer, V. Bousquet, J. M. Barnes e J. Heffernan, *Electron. Lett.* 40, 33 (2004).
- 24 C. Skierbiszewski, Z. R. Wasilewski, M. Siekacz, A. Feduniewicz, P. Perlin, P. Wisniewski, J. Borysiuk, I. Grzegory, M. Leszczynski, T. Suski e S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* 86, 011114 (2005).
- 25 D. J. Dunstain, *J. Mat. Sci: Mat. Electr.* 8, 337 (1997).
- 26 L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- 27 M. Schubert, T. E. Tiwald e C. M. Herzinger, *Phys. Rev. B.* 61, 8187 (2000).
- 28 S. Strike e H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 10 1237 (1992).
- 29 A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto e A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 94, 2779 (2003).
- 30 G. Popovic, H. Morkoç e S. N. Mohamed em *Group III Nitride Semiconductor Compounds-Physics and Applications*, editado por Bernard Gil, Clarendon Press, Oxford (1998) p.19.
- 31 K. Dovidenko, S. Oktyabrsky e J. Narayan, *J. Appl. Phys.* 79, 2439 (1996).
- 32 H. Amano, N. Sawaki e I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* 48, 353 (1986).
- 33 S. Yoshida, S. Misawa e S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* 42, 427 (1983).
- 34 S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1705 (1991).
- 35 T. Matsuoka, H. Tanaka, T. Sasaki e A. Katsui, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 106, 141 (1989).
- 36 M. Panish e H. Temkin, em *Gas Source Molecular Beam Epitaxy*, Springer series in Materials Science, vol. 26, Springer-Verlag, Berlin (1993).
- 37 T. Matsuoka, N. Yashimoto, T. Sasaki e A. Katsui, *J. Electron. Mater.* 21, 157 (1992).
- 38 T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino e O. Omoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L1334 (1989).
- 39 N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki e A. Katsui, *Appl. Phys. Lett.* 59, 2251 (1991).
- 40 F. Scholz, V. Härle, F. Steuber, H. Bolay, A. Dörnen, B. Kaufmann, V. Syganow e A. Hangleiter, *J. Cryst. Growth* 170, 321 (1997).
- 41 A. Sohmer, J. Off, H. Bolay, V. Harle, V. Syganow, J. S. Im, V. Wagner, F. Adler, A. Hangleiter, A. Dornen, F. Scholz, D. Brunner, O. Ambacher, H. Lakner e O. Briot, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 2, 13 (1997).
- 42 C. Yuan, T. Salagaj, W. Kroll, R. A. Stall, M. Schurman, C. Y. Hwang, Y. Li, W. E. Mayo, Y. Lu, S. Krishnankutty e R. M. Kolbas, *J. Electron. Mater.* 25, 749 (1996).
- 43 S. Nakamura e T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L1457 (1992).
- 44 O. Briot, J. P. Alexis, M. Tchounkeu e R. L. Aulombard, *Mater. Sci. Eng. B.* 43, 147 (1997).
- 45 S. Nakamura, *Semicond. Sci. Technol.* 14, R27 (1999).

- 46 T. Whitaker, *Compound Semiconductor* 9, 10 (2003).
- 47 Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi e A. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L1 (2003).
- 48 F. A. Ponce, em *Group III Nitride Semiconductor Compounds-Physics and Applications*, editado por Bernard Gil, Clarendon Press, Oxford (1998) p.123.
- 49 K. Pinardi, U. Jain, S. C. Jain, H. E. Maes, R. Van Overstraeten e M. Willander *J. Appl. Phys.* 83, 4724 (1998).
- 50 M. Albrecht, S. Christiansen e H. P. Strunk, *Appl. Phys. Lett.* 70, 952 (1997).
- 51 S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa e S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 83, 5187 (2003).
- 52 L. T. Romano, B. S. Krusor, M. D. McCluskey e D. P. Bour, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1757 (1998).
- 53 H. Amano, T. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai e I. Akasaki, *Mat. Res. Symp. Proc.* 449, 1143 (1997).
- 54 C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu e N. A. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2776 (1999).
- 55 L. Görgens, O. Ambacher, M. Stutzmann, C. Miskys, F. Scholz e J. Off, *Appl. Phys. Lett.* 76, 577 (2000).
- 56 S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, E. Alves, N. Franco, A. D. Sequeira, I. M. Watson e C. J. Deatcher, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3913 (2002).
- 57 S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, K. P. O'Donnell, E. Alves, N. Franco e A. D. Sequeira, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1207 (2002).
- 58 R. People e J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* 47, 322 (1985); *ibidem* 49, 229 (1986).
- 59 C. J. Deatcher, C. Liu, S. Pereira, M. Lada, A. G. Cullis, Y. J. Sun, O. Brant e I. M. Watson, *Semicond. Sci. Technol.* 18, 212 (2003).
- 60 G. D. Chen, M. Smith, J. Y. Lin, H. X. Jiang, Su-Huai Wei, M. A. Khan e C. J. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2784 (1996).
- 61 D. Volm, *Phys. Rev. B.* 53, 16543 (1996).
- 62 S. L. Chuang e C. S. Chang, *Phys. Rev. B.* 54, 2491 (1996).
- 63 W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fischer, J. J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis e B. Goldenberg *Phys. Rev. B.* 54, 13460 (1996).
- 64 Y. C. Yeo, T. C. Chong e M. F. Li, *J. Appl. Phys.* 83, 1429 (1997) (*e referências incluídas*).
- 65 A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino e S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* 81, 417 (1997).
- 66 B. Gil, O. Briot e R-L Aulombard, *Phys. Phys. Rev. B.* 52, R17028 (1995).
- 67 A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, Al. L. Efros, M. Rosen e B. K. Meyer, *Phys. Rev. B.* 64 115204 (2002).

- 68 V. B. Sandomirskii, Sov. Phys. Sol. Stat. 6, 261 (1964).
- 69 I. Vurgaftman e J. R. Meyer, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
- 70 H. Amano, K. Hiramatsu e I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1384 (1988).
- 71 A. F. Write, J. Appl. Phys. 82, 2833 (1997).
- 72 J. W. Orton e C. T. Foxon, Rep. Prog. Phys. 61, 1 (1998).
- 73 W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, J. J. Song e B. Goldenberg, Appl. Phys. Lett. 66, 985 (1995).
- 74 S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota e S. Nakamura, J. Appl. Phys. 79, 2784 (1996).
- 75 K. P. Korona, A. Wyszomolek, K. Pakula, R. Stepniewski, J. M. Baranowski, I. Grzegory, B. Lucznik, M. Wróblewski e S. Porowski, Appl. Phys. Lett. 69, 788 (1996).
- 76 B. Monemar, Phys. Rev. B. 10, 676 (1974).
- 77 T. Inushima, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa e S. Ohoya, J. Cryst. Growth 227, 481 (2001).
- 78 J. I. Pankove, em *Optical Processes in semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York (1975).
- 79 T. Inushima, T. Takenobu, M. Motokawa, K. Koide, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Y. Saito, T. Yamaguchi e Y. Nanishi, Phys. Stat. Sol. (c) 0, 364 (2002).
- 80 M. Higashiwaki e T. Matsui, J. Cryst. Growth 252, 128 (2003).
- 81 F. Bechstedt e J. Furthmüller, J. Cryst. Growth 2476, 315 (2002).
- 82 D. Fritsch, H. Schmidt e M. Grundmann, Phys. Rev. B. 69, 165204 (2004).
- 83 B. Arnaudov, T. Paskova, P. P. Paskov, B. Magnusson, E. Valcheva, B. Monemar, H. Lu e W. J. Schaff, Phys. Rev. B. 69, 115216 (2004).
- 84 T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, D. D. Solnyshkov, V. A. Vekshin, P. S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, K. Shimono, A. Kasic e B. Monemar, Phys. Rev. Lett. 92, 117407 (2004).
- 85 V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto e E. E. Haller, Phys. Stat. Sol. (b) 234, 787 (2002).
- 86 J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, Y. Saito e Y. Nanishi, Appl. Phys. Lett. 80, 3967 (2002).
- 87 T. Inushima M. Higashiwaki e T. Matsui, Phys. Rev. B. 68, 235204 (2003).
- 88 A. Zunger, Phys. Stat. Sol. (b) 216, 117 (1999).
- 89 L. Bellaiche e A. Zunger, Phys. Rev. B. 57, 4425 (1998).
- 90 L. Bellaiche, S. -H. Wei e A. Zunger, Phys. Rev. B. 54, 17568 (1996).
- 91 H. P. D. Schenk, P. de Mierry, M. Läggt, F. Ommès, M. Leroux, B. Beaumont e P. Gibart, Appl. Phys. Lett. 75, 3051 (1999).

- 92 L. T. Romano, B. S. Krusor, M. D. McCluskey, D. P. Bour e K. Nauka, Appl. Phys. Lett. 73, 1757 (1998).
- 93 M. D. McCluskey, C. G. Van de Wall, C. P. Master, L. T. Romano e N. M. Jonhson, Appl. Phys. Lett. 72, 2725 (1998).
- 94 C. Wetzel, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano e I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 73, 1994 (1998).
- 95 C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry e L. H. Robins, Appl. Phys. Lett. 75, 2566 (1999).
- 96 W. Shan, W. Walukiewicz, E. E. Haller, B. D. Little, J. J. Song, M. D. McCluskey, N. M. Johnson, Z. C. Feng, M. Schurman e R. A. Stall, J. Appl. Phys. 84, 4452 (1998).
- 97 C. G. Van de Walle, M. D. McCluskey, C. P. Master, L. T. Romano e N. M. Johnson, Mater. Sci. Eng. B. 59, 274 (1999).
- 98 J. Wagner, A. Ramakrishnan, D. Beher, M. Maier, N. Herres, M. Kunzer, H. Obloh e K.-H. Bachem, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1 G2.8 (1999).
- 99 L. Bellaiche, T. Mattila, L.-W. Wang, S.-H. Wei e A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 74, 1842 (1999).
- 100 K. P. O'Donnell, J. F. W. Mosselmans, R. W. Martin, S. Pereira e M. E. White, J. Phys.: Condens. Matter 13, 6977 (2001).
- 101 R. W. Martin, P. R. Edwards, K. P. O'Donnell, E. G. Mackay e I. M. Watson, Phys. Stat. Sol.(a) 192, 117 (2002).
- 102 K. P. O'Donnell, I. Fernandez-Torrente, P. R. Edwards e R.W. Martin, J. Cryst. Growth 269, 100 (2004).
- 103 S. Pereira, M. R. Correia, T. Monteiro, E. Pereira, E. Alves, A. D. Sequeira e N. Franco, Appl. Phys. Lett. 78, 2137 (2001).
- 104 J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai. Lu e William J. Schaff, Appl. Phys. Lett. 80, 4741 (2002).
- 105 M. D. McCluskey, C. G. Walle, L. T. Romano, B. S. Krusor e N. M Johnson, Appl. Phys. Lett. 93, 4340 (2003).

## Capítulo 3 Técnicas complementares de caracterização estrutural

### 3.1 Introdução

Este capítulo tem como objectivo apresentar as técnicas de caracterização estrutural utilizadas na investigação dos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  que foram fundamentais para o estudo da dinâmica de rede e das propriedades ópticas do material. Cada técnica é descrita recorrendo a exemplos que envolvem as amostras que integram esta própria investigação, e outras que, embora não tendo sido seleccionadas para um estudo sistemático, de alguma maneira condicionaram a metodologia de análise implícita nesta tese e foram essenciais para identificar e controlar as diversas variáveis.

### 3.2 Espectroscopia electrónica de varrimento (SEM): aplicações aos filmes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Os microscópios electrónicos são instrumentos que permitem a observação e caracterização de um material com base nas radiações resultantes da interacção da matéria com um feixe de electrões. O conjunto de radiações resultantes desta interacção está ilustrado na figura 3.1. Esta figura permite avaliar a grandeza relativa dos respectivos volumes de emissão resultantes do diferente poder penetrante de cada tipo de radiação.

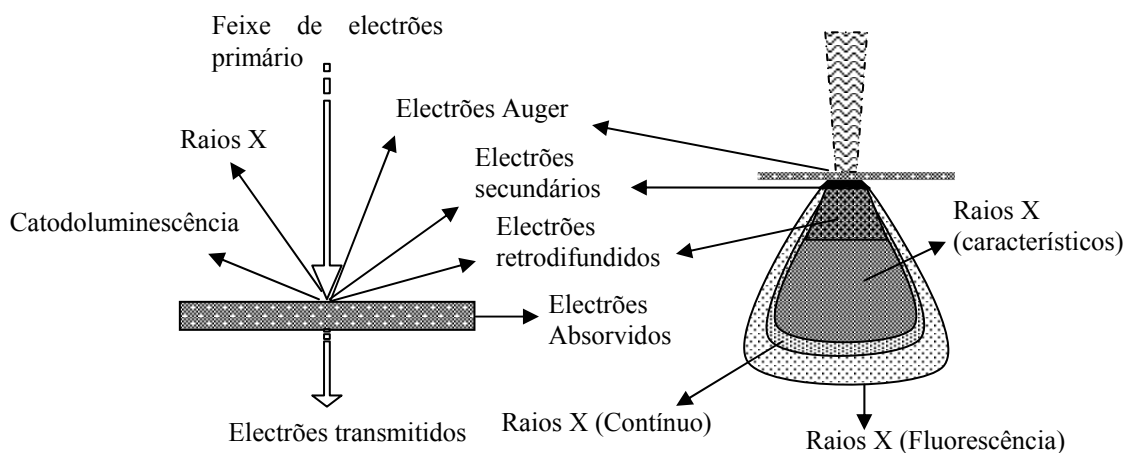


Figura 3.1 - Radiação emitida pela amostra e o volume relativo de emissão para diferentes radiações.  
*Adaptado de [1].*

O microscópio electrónico permite a obtenção de imagens com características semelhantes à dos sistemas ópticos convencionais, mas com uma grande resolução numa gama de ampliações muito mais elevada (de 10 a 180 000 vezes consoante o sistema), uma vez que a profundidade de campo que tem associada é incomparavelmente superior (30  $\mu\text{m}$  com ampliação de 1000 vezes). Excepto no caso da caracterização da microestrutura ou microanálise, para a qual o polimento da superfície é necessário, a preparação exigida é mínima. Contudo, as amostras devem verificar algumas condições tais como serem estáveis em condições de alto vácuo, possuírem condutividade eléctrica superficial e ainda serem física e quimicamente estáveis quando da interacção com o feixe electrónico. Por exploração dos sinais resultantes da interacção dos electrões com a superfície da amostra pode-se aceder a um enorme conjunto de características, das quais se destaca a topografia e, se associada uma unidade de detecção de raios X, a composição química local. Estas informações são colectadas em imagens simultâneas que podem ser correlacionadas.

Na figura 3.2 pode-se observar uma representação esquemática de um sistema de SEM.

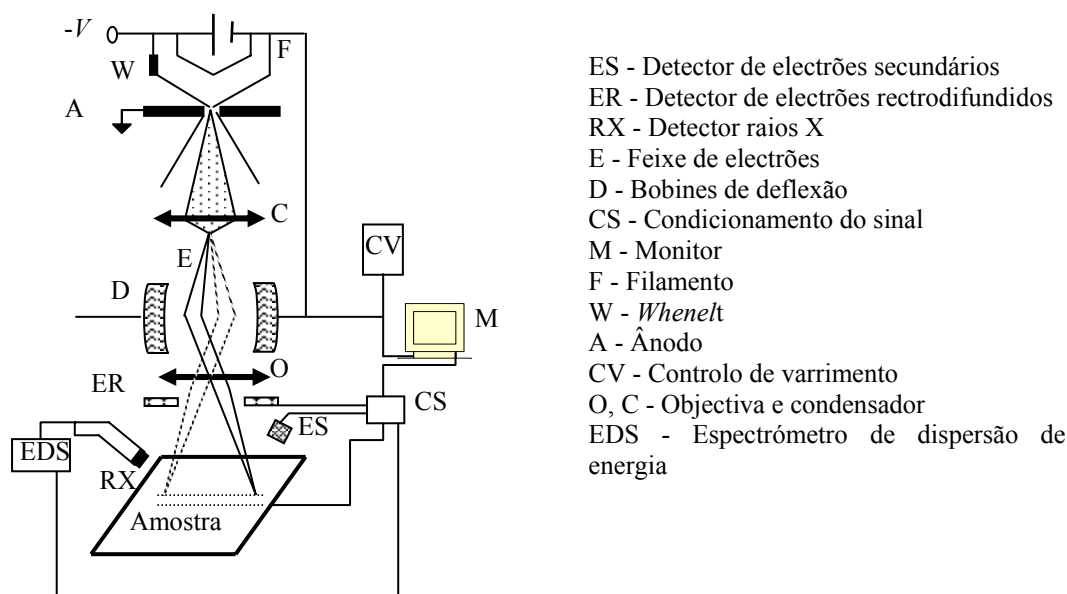


Figura 3.2 - Componentes principais de um microscópio electrónico de varrimento. *Adaptado de [1].*

A energia cinética do feixe primário de electrões, que abrange um gama de dezena de eV a algumas centenas de keV, é ajustada às características de espessura e estado da superfície da amostra. Com o sistema de focagem, constituído por lentes convergentes que



controlam intensidade e a geometria do feixe, o diâmetro do feixe na superfície da amostra é muito pequeno, podendo em alguns equipamentos ser inferior a 1 nm. É o diâmetro do feixe electrónico incidente e o volume de interacção e de emissão que determinam a resolução máxima e também o valor máximo da ampliação. A câmara onde é colocada a amostra é de alto vácuo ( $< 10^{-6}$  mbar), e a platina de suporte possibilita movimentos de translação em *xyz*, de rotação e inclinação da amostra.

O modo mais corrente de operação dos sistemas de SEM, é a observação por electrões secundários (ES). Os electrões secundários são electrões de baixa energia, e consequentemente provêm de regiões da amostra próximas do ponto de impacto do feixe, conforme se ilustra na figura 3.1. A imagem adquirida por ES tem um forte contraste topográfico, e o resultado é uma imagem semelhante à que seria observada directamente. A informação acerca da distribuição do número atómico local da amostra é conseguida pela observação via electrões retrodifundidos (ER). Os ER emergem de camadas relativamente profundas da amostra (figura 3.1) pois têm associada uma energia elevada, não muito diferente da do feixe primário. Na análise quantitativa da composição local, são usados os raios X característicos, cujo volume de interacção é ainda superior ao dos ER, geralmente de alguns micrómetros em condições normais de operação.

O recurso à caracterização por SEM surgiu para colmatar a deficiente informação facultada pelos então responsáveis pelo crescimento das amostras, e para tentar identificar factores que pudessem explicar o comportamento das mesmas ao nível das propriedades ópticas e vibracionais. Numa fase preliminar da investigação dos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , as medidas foram feitas num microscópio de varrimento convencional JEOLJSM35C, e num outro de efeito de campo JEOLJSM 6301F, ambos a operar no CEMUP-Centro de materiais da Universidade de Porto. Foi também usado o sistema do departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, um microscópio electrónico Hitachi S4100.

Seguidamente apresenta-se o estudo de caracterização topográfica e de análise semi-quantitativa por microanálise (EPMA), realizado no CEMUP em quatro amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Segundo as indicações dos fabricantes os quatro filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (espessura  $\sim 0.1\mu\text{m}$ ) foram crescidos a 700-800 °C sobre uma camada (espessura  $\sim 2\mu\text{m}$ ) de GaN dopado com Si (GaN:Si), que tinha sido crescida a 1200 °C. Apenas a composição nominal de InN seria diferente em cada amostra.

As imagens da superfície das amostras são apresentadas na figura 3.3 por ordem crescente da respectiva composição de InN, entretanto determinada por EPMA. Imediatamente se conclui que, à data de crescimento das amostras da série S255#, não estava ainda optimizado o processo de controlo dos parâmetros de crescimento.

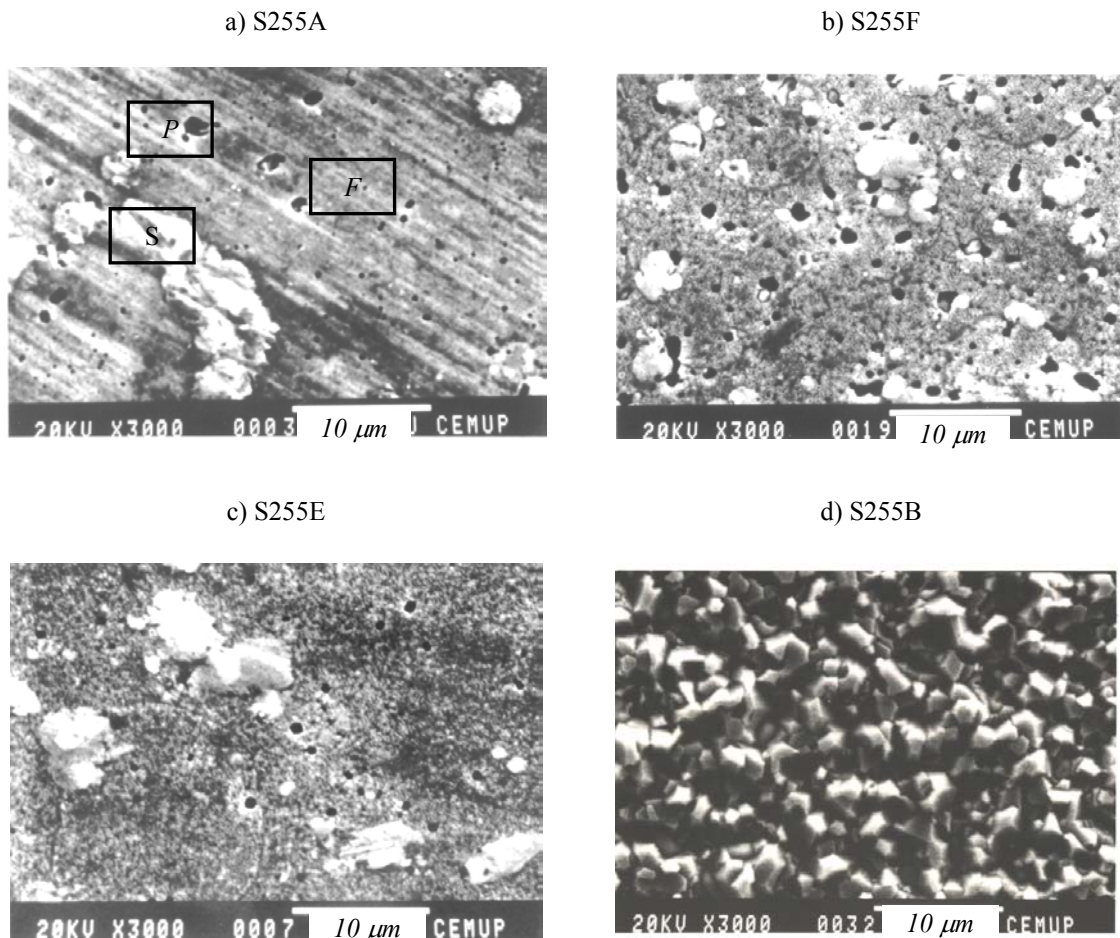


Figura 3.3 – Imagens da superfície das amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$  observadas por SEM.

Exceptuando o caso da amostra S255B, que é inequivocamente uma amostra policristalina, com grãos bem definidos, em todas as amostras da série S255# se identificam três regiões distintas, e que correspondem às zonas delimitadas pelos pequenos rectângulos. Assim foi adoptada uma metodologia de análise tendo em conta cada uma destas regiões que foram identificadas como: filme (*F*) (por ter uma distribuição local dos elementos mais representativa da estequiometria do filme), poro (*P*) e segregação (*S*). Pelas imagens observadas por ER, conseguiu-se ter uma indicação da distribuição do número atómico local, pois o coeficiente de retrodifusão é uma função crescente do número atómico [1]. Veja-se na figura 3.4 o caso das imagens registadas, no mesmo local das da figura 3.3 a) e d), para as amostras S255A e S255B. As regiões de segregação são muito brilhantes indicando que o valor médio local do número atómico é elevado.

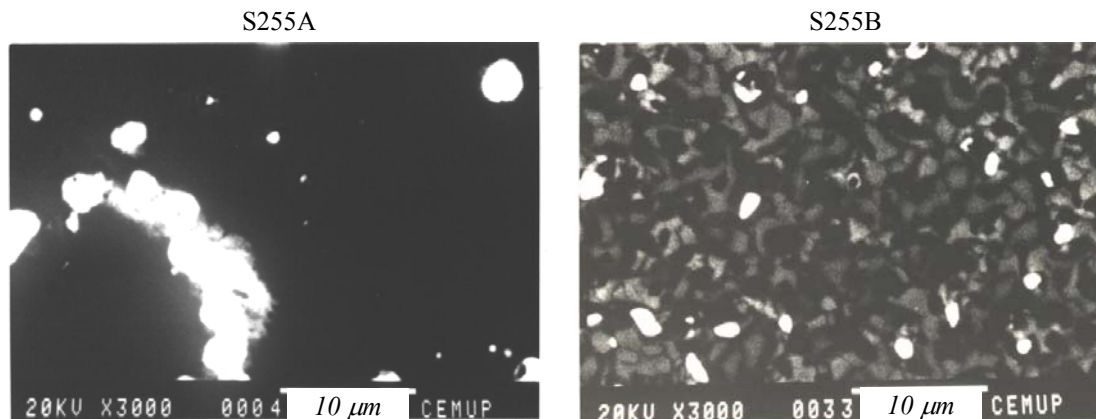


Figura 3.4 - Imagens da superfície das amostras S255A e S255B observadas por ER.

A ampliação foi aumentada para conseguir uma observação de pormenor da morfologia das amostras (figura 3.5), e observou-se que na amostra S255A, com menor composição, (figura 3.5 a)) a região de filme é mais compacta do que na S255E (figura 3.5 b)). Esta última apresenta uma estrutura do tipo celular, todavia a forma hexagonal dos poros é comum à amostra S255E, e em ambos os casos parecem existir cavidades ainda incipientes. A qualidade do contraste permite ver alguns poros em profundidade, o que aponta para existência de um elemento mais leve, no interior. Na figura 3.5 b), conseguiu-se captar um pormenor de uma zona de segregação com cerca de 7 µm, que se viu estar depositada sobre a superfície do filme e ser bastante mais espessa do que o filme.

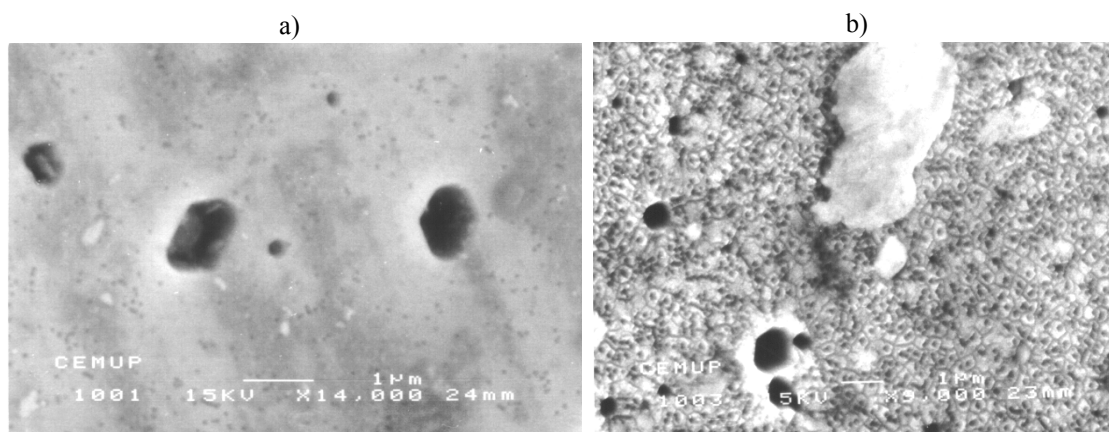


Figura 3.5 - Detalhe da superfície das amostras: a) S255A e b) S255E. Imagens observadas por ES no microscópio electrónico de efeito de campo.

Em cada uma das regiões, **S**, **P** e **F**, foi feita a microanálise através dos espectros de raios X. A energia do feixe foi sendo ajustada até se encontrar as condições de energia que conduzissem a um volume de interacção não muito superior à espessura do filme, para que

a camada inferior do GaN não contribuiu de forma significativa para a análise quantitativa. A energia do feixe primário foi fixada em 6 keV, por ser aquela que conduzia a um volume de interação (0.1 - 0.2  $\mu\text{m}$ ) próximo da espessura nominal do filme, sem comprometer a excitação da linha L do Ga. A área de análise foi de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Na figura 3.6 mostram-se os espectros de raios X das amostras S255A e S255E.

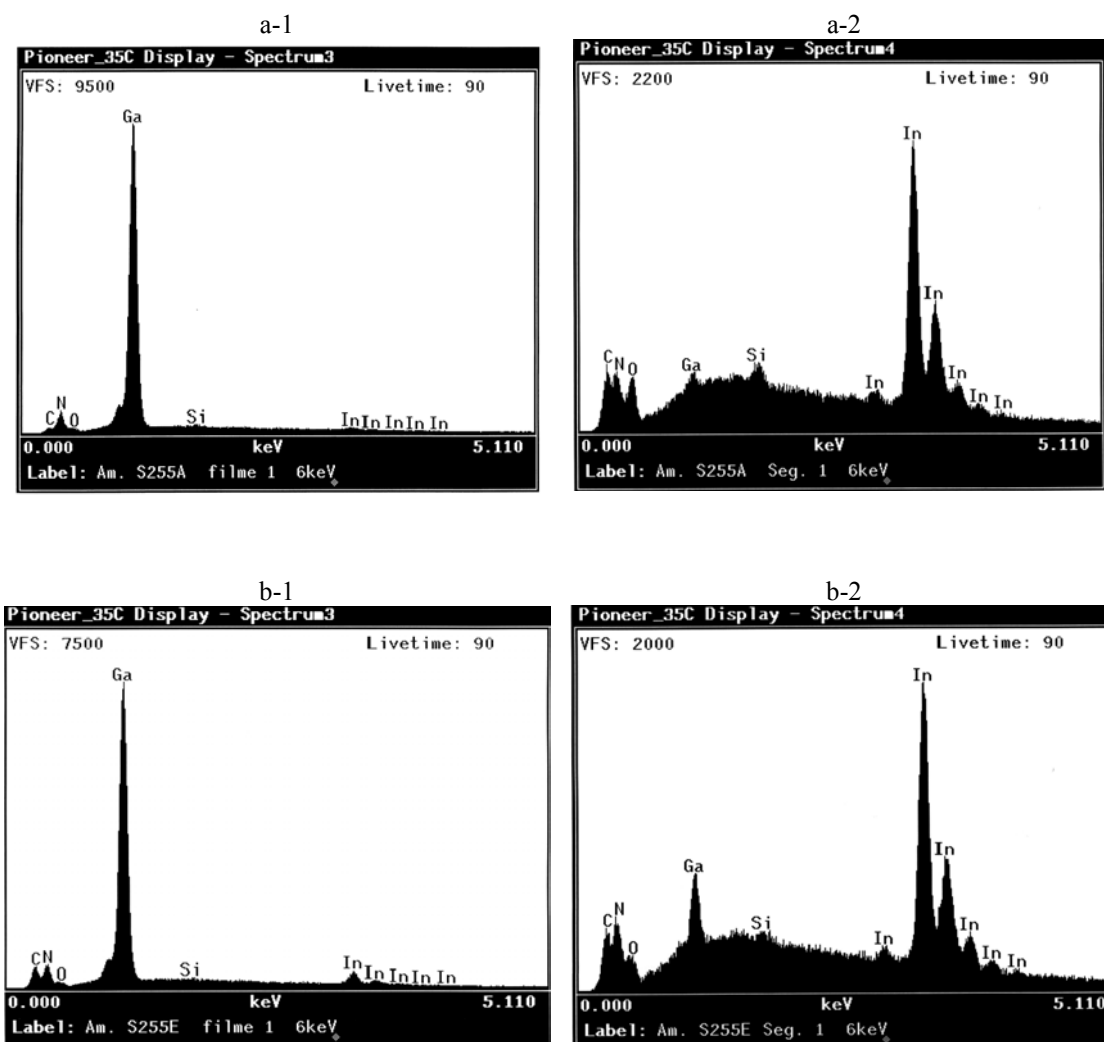


Figura 3.6 - Espectros de raios X detectados nas regiões designadas de “filme” e de “segregação” das amostras: a) S255A e b) S255E.

A diferença na intensidade relativa do sinal do Ga e do In registada nos espectros de raios X nas “segregações” é clara quanto à sua natureza (figura 3.6 a-2 e b-2). Estas correspondem de forma inequívoca a gotas de índio metálico. Verificou-se que, em determinadas regiões das designadas “segregações”, era possível ultrapassar a espessura do filme, aumentando a energia do feixe para 10 keV, sem que se conseguisse observar sinal do Ga. Assim, estas regiões não correspondem à segregação do índio para a superfície, mas

sim a gotas de índio metálico que se depositaram à superfície do filme, à semelhança do que já tinha sido observado por outros investigadores quando a razão molar V/III era inferior a 15000 [2].

Os poros são cavidades com contaminações de átomos mais leves, o que justifica o facto de se terem conseguido observar em profundidade. O espectro registado na zona de filme apresenta uma relação de intensidade mais concordante com a estequiometria esperada nos filmes. Procedeu-se então à análise quantitativa do espectro de raios X detectado na zona de filme. Este processo necessitou que previamente fosse estabelecido o padrão de Ga, In e N e para isso foi usada uma amostra espessa de GaN de boa qualidade, para padrão do Ga e N. Para o In e restantes elementos foram usados os padrões da base de dados. A análise é feita em todo o volume de interacção, considerado homogéneo, com todos os elementos a 100%. Ao espectro original foi subtraída a contribuição dos restantes elementos. Apesar do processo de cálculo utilizado não permitir a imposição de uma estequiometria e a risca M do In mascarar a avaliação do N, foi contudo possível determinar a relação In/Ga com bastante confiança. Determinou-se então a fracção molar do InN,

$$x = \frac{In}{In + Ga}, \quad (3.1)$$

assumindo que se mantinha a relação de 1:1 na fórmula unitária  $In_xGa_{1-x}N$ . Os resultados são apresentados na tabela 3.I.

Tabela 3.I - Análise semi-quantitativa por EPMA.

Amostra	$x_{EPMA}$
S255A	0.04
S255F	0.12
S255E	0.13
S201	0.29

Sabendo que a determinação da composição por EPMA pode ser subestimada se o volume de interacção incluir poros, ou sobrestimada se este abranger regiões de segregação [3], foi caracterizada uma outra amostra (S201) (figura 3.7), mais espessa e que oferecia garantias de, dentro da resolução em profundidade desta técnica, ser bastante homogénea, como indicaram os espectros de emissão de raios X detectados em regiões diferentes da

amostra. Posteriormente o valor médio de  $x$  para a amostra S201 será determinado por espectrometria de dispersão de Rutherford e nessa altura serão comparados os valores de composição determinados por ambas as técnicas.

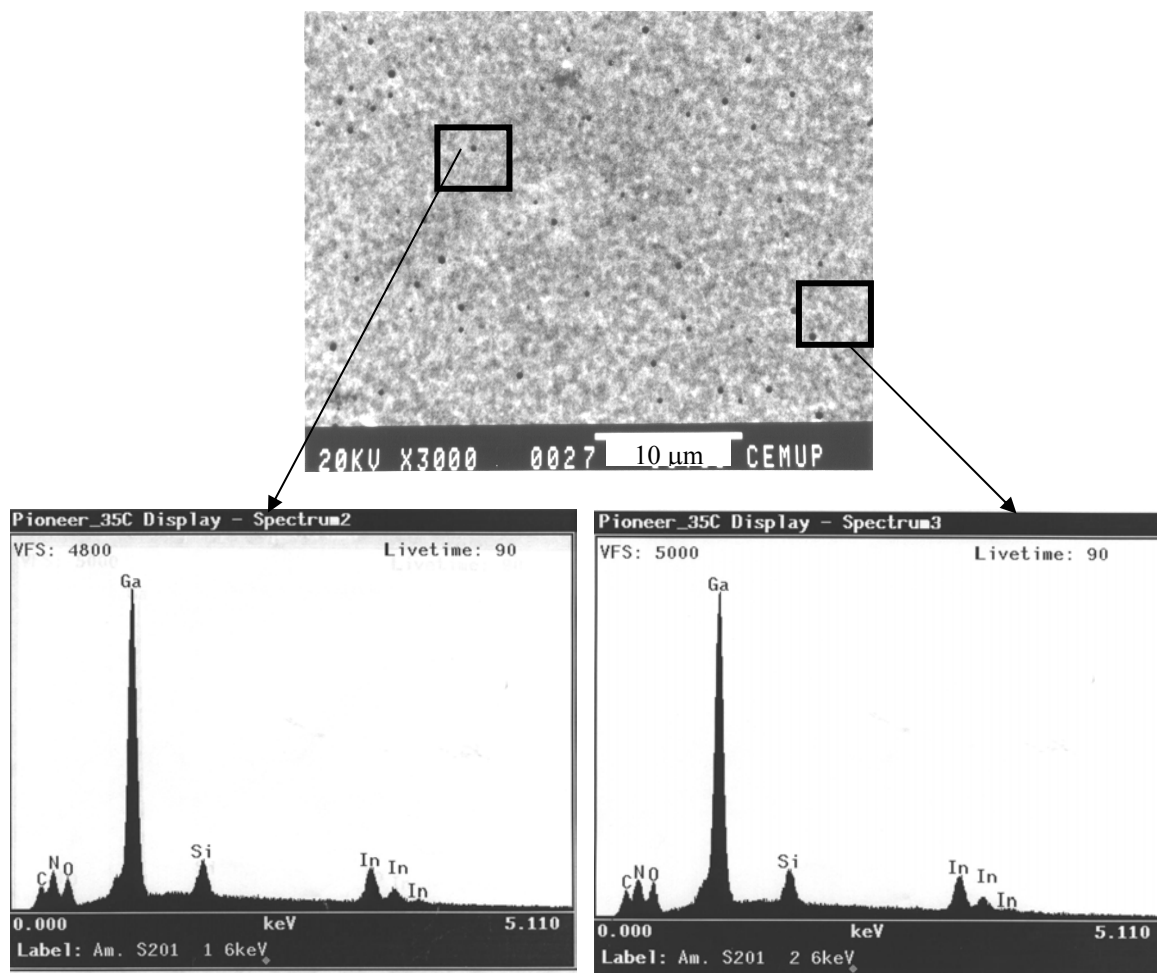


Figura 3.7 - Aspecto da superfície da amostra S201 observada por ES e os espectros de raios X detectados em duas regiões diferentes.

### 3.3 A difracção de raios X e sua aplicação aos filmes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Nas camadas epitaxiais de ligas, a deformação da rede contribui maioritariamente para a difracção coerente de Bragg. Utilizando a difracção de raios X, de elevada resolução, com recurso por exemplo a difractómetros de cristal duplo e triplo, é possível obter informação sobre parâmetros básicos de estrutura, que incluem a composição, estado de deformação e espessura das camadas à escala da subcamada [4].

O método mais adequado para determinar o grau de relaxação e a composição de filmes finos faz-se através dos mapas de espaço recíproco (RSM), calculando os

parâmetros da estrutura através de ângulos absolutos, determinados a partir dos máximos de difracção [5]. A aplicação desta metodologia às estruturas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  [6] e a interpretação dos mapas de espaço recíproco com base no conceito de “*linha de relaxação*” [7, 8], permitiu distinguir entre gradientes de composição e de deformação nas epicamadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [9].

Os mapas de espaço recíproco que serão apresentados e discutidos neste trabalho foram extraídos a partir das medições efectuadas no difractómetro de alta resolução Hotbird, concebido e construído no Instituto Tecnológico e Nuclear. O feixe de raios X é gerado num ânodo de cobre a 18 kW, com as linhas características  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  e  $\text{CuK}_{\beta}$ . Um monocromador de Ge (444) e duas fendas colocadas à entrada e saída do monocromador permitem seleccionar apenas a linha  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) e ajustar a resolução angular até um limite de 30 segundos de arco. Este sistema consiste num difractómetro de cristal duplo [4] e um goniómetro de sete eixos. O movimento angular ( $\omega$ ,  $\varphi$ ,  $\phi$ ) da amostra numa mesa XYZ, esquematizado na figura 3.8, tem associado uma incerteza de  $0.001^\circ$ .

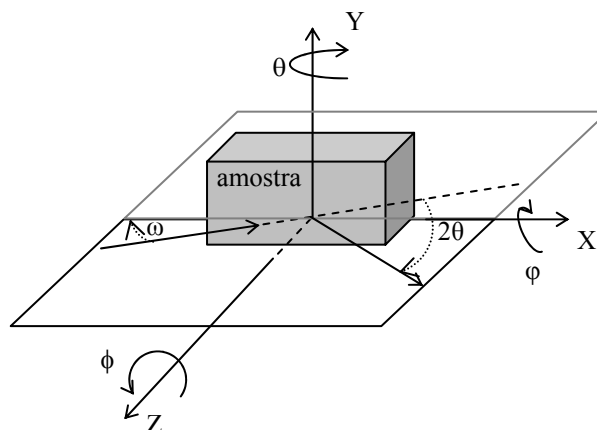


Figura 3.8 - Representação esquemática da geometria associada ao movimento do difractómetro.

O equipamento tem a particularidade de ter associado um detector de posição colocado no braço  $2\theta$ , que permite separar espacialmente as contagens do sinal de raios X numa direcção  $2\theta$ . Por conseguinte, apesar do detector estar numa posição fixa  $2\theta$  e o varrimento ser feito em  $\omega$ , este tipo de detector detecta simultaneamente os raios X difractados numa gama de  $10^\circ$ , e resolve as intensidades destes com uma resolução de  $\sim 50$  arco de segundo. Para construir um RSM, colecta-se o espectro de raios X numa gama de  $2\theta$ , para cada passo  $\Delta\omega$ , dentro do intervalo desejado em  $\omega$ . Segue-se então a sobreposição de todas as medições de modo que a cada valor de intensidade é associado

um par  $(\omega, 2\theta)$ . A matriz de coordenadas  $(\omega, 2\theta, I)$  é então transformada em coordenadas  $(q_x, q_z, I)$  do espaço recíproco.

### 3.3.1 Conversão das coordenadas angulares em coordenadas do espaço recíproco

Os cristais hexagonais são referidos a um sistema de quatro eixos cristalográficos,  $X\bar{X}, Y\bar{Y}, W\bar{W}$  e  $Z\bar{Z}$ , em que os três primeiros são complanares, definindo ângulos de  $120^\circ$ , entre si e o  $Z\bar{Z}$  é um eixo normal a esse plano. Qualquer face do cristal é então representada por quatro índices  $(h\ k\ i\ l)$  designados de índices de Miller-Bravais. Como a soma dos três primeiros índices é nula, geralmente o índice  $i$  é substituído por um ponto e a representação da face é substituída por  $(h\ k\ .\ l)$ , em que  $i = -(h+k)$ .

Para obter as coordenadas do espaço recíproco assume-se a geometria de difracção de raios X, representada na figura 3.9. Considere-se uma superfície caracterizada pela normal  $\hat{n}_{superfície}$ , e sejam, respectivamente  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_d$  os vectores de onda incidente e difractado. A família de planos reticulares  $(hk.l)$  do cristal é caracterizada pelo espaçamento  $d_{hk.l}$ , e tem uma orientação, em relação ao feixe de raios X incidente, expressa pelo ângulo  $\theta$ .

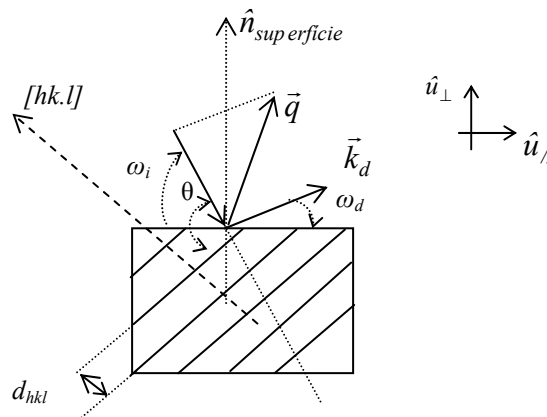


Figura 3.9 - Diagrama vectorial relativo à “reflexão” dos raios X por uma família de planos cristalográficos de um cristal.

Facilmente se verifica que as projecções do vector  $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  na direcção paralela,  $q_{//}$ , e perpendicular,  $q_{\perp}$ , à superfície são dadas por

$$q_{//} = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \omega_d - \cos \omega_i) \quad (3.2a)$$



$$q_{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin\omega_d + \sin\omega_i), \quad (3.2b)$$

onde se assume que o fenómeno ocorre sem variação do comprimento de onda da radiação incidente, ou seja que  $|\vec{k}_d| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

Quando a amostra é alinhada de modo a que  $\omega_i + \omega_d = 2\theta$ , isto significa que o vector  $\vec{q}$  tem a mesma direcção da normal aos planos  $(hk.l)$ . As equações (3.2.a) e (3.2.b) podem então ser reescritas como,

$$q_{//} = \frac{2\pi}{\lambda}(\cos(2\theta - \omega_i) - \cos\omega_i) \quad (3.3a)$$

$$q_{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin(2\theta - \omega_i) + \sin\omega_i). \quad (3.3b)$$

Num varrimento simétrico (em que os planos de “reflexão” são paralelos à superfície da amostra) apenas é possível determinar a constante de rede  $c$ , uma vez que os filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  são crescidos segundo a direcção  $[0001]$ . Neste sistema cristalográfico, o ângulo  $\varphi$  entre qualquer face  $(hk.l)$  e a face  $(0001)$ , pode ser determinado através de [10]

$$\cos\varphi = \frac{l}{c\sqrt{\frac{4}{3a^2}\left[h^2 + k^2 + hk + \frac{3(al)^2}{4c^2}\right]}}. \quad (3.4)$$

Apenas os RSM em relação a planos assimétricos ( $\varphi \neq 0$ ) permitem extrair informação relativa às duas constantes de rede,  $a$  e  $c$ . Apesar das expressões (3.3) serem válidas para planos simétricos e assimétricos, não incluem o efeito de os eixos cristalográfico das diferentes camadas da amostra poderem não estar alinhados. No entanto, a partir da análise do RSM segundo um plano simétrico ( $\varphi = 0$ ) é possível verificar se tal acontece e determinar o ângulo de correcção, uma vez que as faces paralelas à usada para alinhamento exibirão um ponto no espaço recíproco centrado em  $q_{//} = 0 \text{ \AA}^{-1}$  [6].

Nos nitretos a razão  $c/a$  não varia muito e neste processo de medida, a utilização dos parâmetros geométricos do GaN foi imprescindível para localizar os planos de reflexão

associados às camadas do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Na tabela 3.II resumem-se os parâmetros geométricos calculados para os planos de “reflexão” (00.2) e (10.5), que foram os mais usados neste trabalho.

Tabela 3.II - Parâmetros geométricos de difracção de raios X no GaN.

$h$	$k$	$l$	$\varphi$ / °	$2\theta$ / °	$\omega_i$ / °	$\omega_e$ / °
0	0	2	0	34.57	17.28	17.28
1	0	5	20.58	105.02	31.93	73.09

Uma vez que se verifica que um vector recíproco  $\vec{S}^*$ , associado a uma dada família de planos reticulares da rede directa, tem a direcção da normal a esses planos e o módulo (parâmetro de fila recíproca) proporcional ao inverso da distância reticular [10, 11]

$$|\vec{S}^*| = \frac{2\pi}{d_{hk.l}}, \quad (3.5)$$

então as projecções paralela,  $q_{//}$ , e perpendicular,  $q_{\perp}$ , do vector recíproco  $\vec{q}$ , correspondem a

$$q_{//} = \frac{2\pi}{d_{hk.0}} \quad (3.6a)$$

$$q_{\perp} = \frac{2\pi}{d_{00.l}}. \quad (3.6b)$$

A distância reticular  $d_{hk.l}$  dos planos  $(hk.l)$ , numa rede hexagonal, é dada por

$$d_{hk.l} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}}. \quad (3.7)$$

Quando o eixo  $\omega$  (ver figura 3.8) está perfeitamente alinhado com os planos cristalográficos (ver detalhes de alinhamento em [11]) os RSM podem ser obtidos numa escala absoluta e a cada par de coordenadas ( $q_{//}$ ,  $q_{\perp}$ ) no espaço recíproco corresponde um par de constantes de rede ( $a$ ,  $c$ ), relacionadas por

$$a = \frac{2\pi}{q_{//}} \left[ \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk)} \right] \quad (3.8a)$$

e

$$c = \frac{2\pi d}{q_{\perp}}. \quad (3.8b)$$

A fim de exemplificar como é que a partir do RSM assimétrico é possível inferir se o filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  cresceu coerente com o substrato ou se relaxou, mostram-se, na figura 3.10, os RSM assimétricos obtidos para duas amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , onde este efeito é bastante visível.

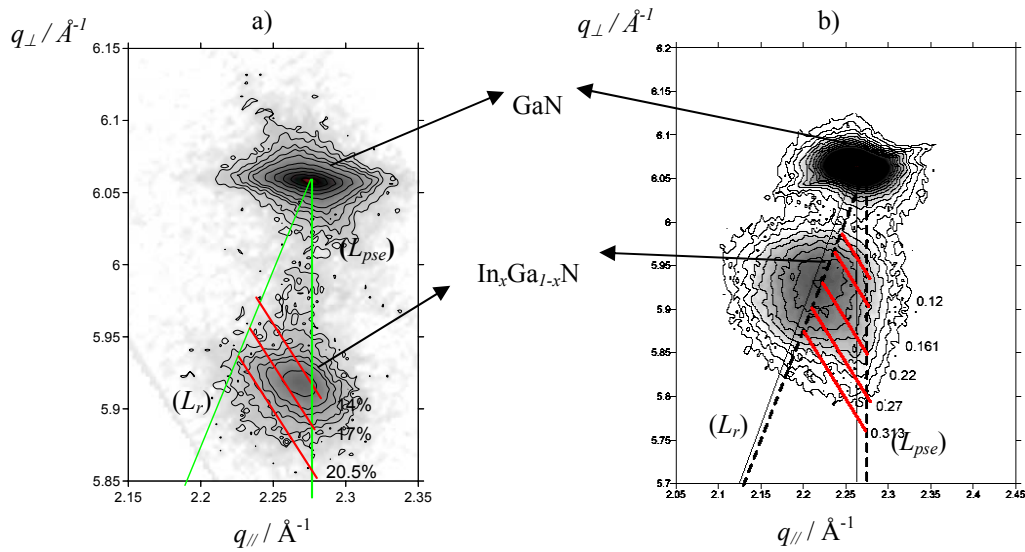


Figura 3.10 - Mapas de espaço recíproco assimétrico segundo o plano (10.5): a) amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  coerente com o substrato virtual de GaN; b) amostra relaxada. Na figura,  $L_r$  e  $L_{pse}$  correspondem respectivamente à linha de relaxação e pseudomórfica.

Na figura 3.10 a), os máximos de difracção do GaN e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  acontecem em pontos da rede recíproca que têm o mesmo valor de coordenada  $q_{//}$ , o que significa que o valor da constante de rede  $a$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  coincide com o valor de  $a$  do GaN. O mesmo não

se verifica no RSM da figura 3.10 b) onde o máximo de difracção do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  acontece sobre a linha de relaxação ( $L_r$ ). Para além da linha de relaxação ( $L_r$ ), em cada um dos mapas está ainda representada a linha de crescimento coerente ( $L_{pse}$ ). Estas duas linhas estão conectadas por outras que representam, naquela direcção, um conjunto de pontos da rede recíproca. Cada uma destas direcções conduz a valores de ( $a$ ,  $c$ ) que, por aplicação da lei de Vegard [12], representam o mesmo valor de fracção molar de InN, daí serem designadas de linhas de iso-composição.

### 3.4 Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford/*Channelling* e sua aplicação aos filmes de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

De seguida abordar-se-ão os aspectos fundamentais da técnica de espectrometria de retrodispersão de Rutherford (RBS), necessários à compreensão e interpretação dos resultados experimentais, tendo por base os textos de duas referências importantes na discussão deste tópico [13, 14].

Na figura 3.11 ilustra-se como é que a espectrometria de RBS é aplicada à análise de um filme fino, no caso ideal deste ter na sua composição dois elementos  $A$  e  $B$  com uma estequiometria  $A_mB_n$  e se encontrar depositado sobre um substrato. O feixe incidente de energia  $E_0$  (normalmente iões  $^1\text{H}$  ou  $^4\text{He}$  com energia entre 1.0 e 25 MeV) ao incidir no filme é dispersado elasticamente com uma energia característica do átomo  $i$  envolvido na interacção,  $E_{i1}$ . Note-se que o feixe de iões também perde energia no percurso que faz antes e depois da colisão.

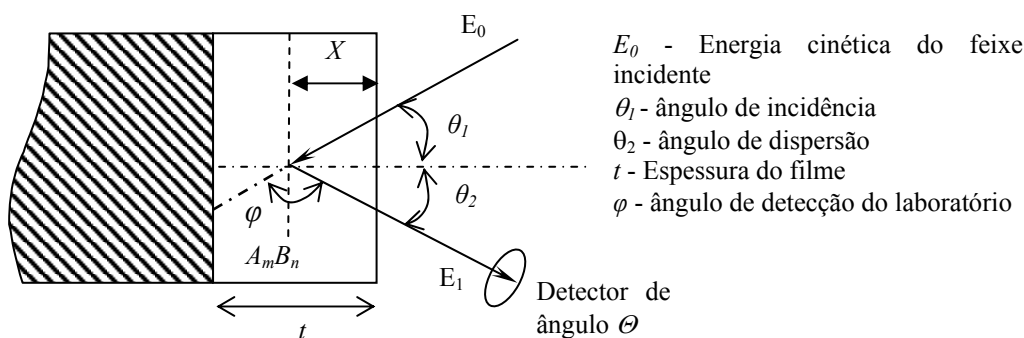


Figura 3.11 - Geometria experimental de RBS. *Adaptado de [13].*

Duas das geometrias mais utilizadas no equipamento de RBS são a geometria IBM e a geometria de Cornell. Na geometria IBM, o feixe incidente, a normal à superfície e o feixe detectado são coplanares, enquanto que na geometria Cornell o detector é colocado

logo abaixo do feixe incidente, de modo a que o feixe incidente e dispersado definem um plano vertical.

O ângulo de inclinação  $\theta$  coincide em ambas as geometrias com o ângulo  $\theta_1$ . A relação entre o ângulo de dispersão  $\varphi$ ,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  é:

$$\cos \theta_2 = (\pi - \varphi) \cos \theta_1, \quad \text{na geometria de Cornell}$$

e

$$\varphi = \pi - |\theta_1 \pm \theta_2|, \quad \text{na geometria IBM.}$$

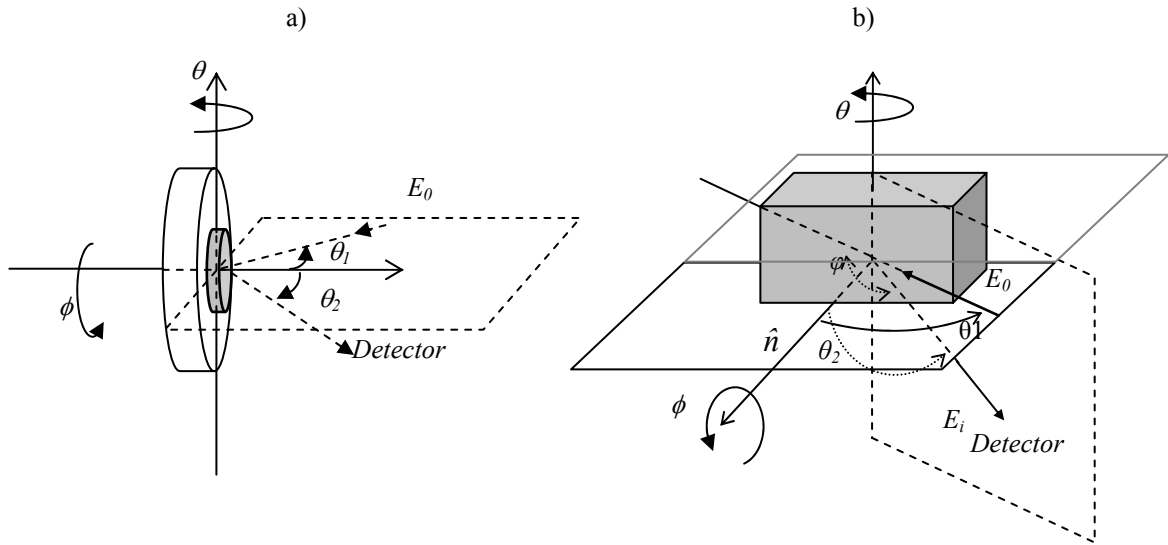


Figura 3.12 - Geometria Experimental: a) IBM; b) Cornell.

A análise em energia dos iões retrodispersos, pelo sistema de detecção, conduz ao espectro da figura 3.13, em que o número de contagens por canal é representado em função do número do canal. O número do canal é linear com a energia do feixe retrodisperso,  $E_I$ .

$$E_I = \# \Sigma + \Delta, \quad (3.9)$$

onde  $\#$ canal,  $\Sigma$  e  $\Delta$  correspondem ao número do canal, à largura em energia por canal (keV/canal) e à energia correspondente ao canal zero. As partículas cuja variação em energia caem dentro dos limites de  $\Sigma$  correspondem ao mesmo canal. Em primeira aproximação a origem da variação de energia  $\Sigma$  reside no facto das partículas retrodispersas emergirem de profundidades diferentes. Por conseguinte, cada canal de

retrodispersão, relaciona-se com uma espessura diferencial  $\xi_o$ , no interior do filme alvo, de onde as partículas provêm [13].

No espectro surge um patamar correspondente a cada elemento, cuja largura é determinada pela perda de energia do feixe de iões no filme. Assim, o espectro de um alvo com átomos de diferentes elementos, pode ser visto como a sobreposição de espectros de RBS elementares, e o número de contagens  $H$ , a uma dada energia  $E_1$ , que emergem de um alvo de  $A_m B_n$  é dado por

$$H(E_1) = H_A(E_1) + H_B(E_1). \quad (3.10)$$

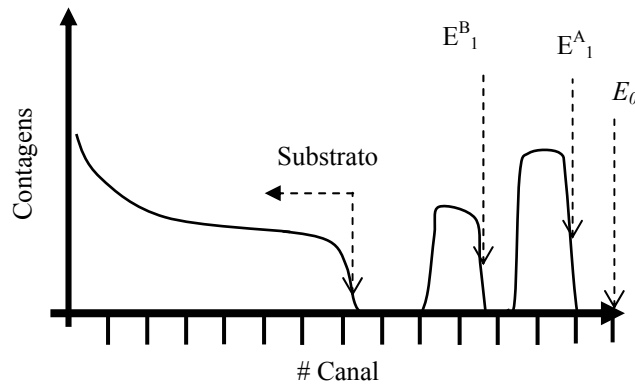


Figura 3.13 - Espectro de RBS de um composto  $A_m B_n$  supondo o substrato composto por elementos mais leves que os do filme. *Adaptado de [13].*

Cada elemento  $i$  do filme é identificado pelo factor cinemático  $K_i$ , definido como

$$K_i = \frac{E_1^i}{E_0} = \left[ \frac{\left( M_i^2 - M_1^2 \sin^2 \varphi \right)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \varphi}{M_1 + M_i} \right], \quad (3.11)$$

onde  $M_1$  e  $M_i$  correspondem às massas atómicas da partícula incidente e do elemento  $i$  do filme. Como os parâmetros  $M_1$ ,  $E_0$  e  $\varphi$  são conhecidos  $M_i$  pode ser determinado e o elemento  $i$  identificado.

A espessura  $t$  do filme alvo é calculada a partir da secção eficaz de paragem,  $[\varepsilon]_i$ , de cada elemento  $i$ . Esta quantidade corresponde à razão entre o valor de energia perdida e o

número total de átomos do elemento  $i$ , por unidade de área, que participam na colisão e relaciona-se com o factor cinemático  $K_i$  segundo a expressão,

$$[\varepsilon]_i = \frac{K_i}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dX} \Big|_{E_{\text{entrada}}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dX} \Big|_{E_{\text{saída}}} . \quad (3.12)$$

Como cada canal de retrodispensão se relaciona com uma espessura diferencial  $\xi_o$ , então a energia associada a um dado canal é

$$\Delta E = [\varepsilon]_i (N \xi_o)_i , \quad (3.13)$$

onde  $N$  é a densidade atómica do filme alvo.

A expressão (3.13) permite converter um intervalo de energia, num dado número de átomos do elemento  $i$  por unidade de área. Uma vez determinada a densidade areal atómica para cada elemento,  $(Nt)_i$ , esta é convertida na espessura do filme se conhecida a densidade atómica do composto,  $N^{AB}$ , através de

$$t = \frac{(Nt)_A}{N_A^{AB}} = \frac{(Nt)_B}{N_B^{AB}} , \quad (3.14)$$

onde as densidades atómicas de cada elemento são calculadas considerando as seguintes relações

$$N_A^{AB} = \frac{m \rho_{AB} N_0}{M_{AB}} \quad (3.15a)$$

$$N_B^{AB} = \frac{n \rho_{AB} N_0}{M_{AB}} , \quad (3.15b)$$

em que  $N_0$  o é número de Avogadro,  $M_{AB} = m M_A + n M_B$  a massa molecular do composto  $A_m B_n$  e  $\rho_{AB}$  a respectiva massa volúmica.

Naturalmente que o número de contagens registadas no espectro, num dado canal de energia, é proporcional à densidade areal, ou seja

$$H_i = \left( Q \Theta \sigma_i(E, \varphi) \frac{(N \xi_o)_i}{\cos \theta_1} \right), \quad (3.16)$$

onde  $Q$  representa o número de iões incidentes e  $\sigma_i(E, \varphi)$  a secção eficaz do elemento  $i$ .

Quando a interacção é puramente Coulombiana (dispersão de Rutherford), a secção eficaz pode ser calculada através de

$$\frac{d\sigma_R(E, \varphi)}{d\Theta} = \left( \frac{Z_1^2 Z_i^2 e^2}{4E} \right) \times \frac{4 \left[ \left( M_i^2 - M_1^2 \sin^2 \varphi \right)^{\frac{1}{2}} + M_i \cos \varphi \right]}{M_i \sin^4 \varphi \times \left( M_i^2 - M_1^2 \sin^2 \varphi \right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (3.17)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_i$  representam o número atómico do ião incidente e do elemento  $i$ , respectivamente. O número de partículas detectadas é proporcional à secção eficaz, pelo que as contagens aumentam rapidamente com a diminuição da energia do feixe  $E_1$ , segundo  $\propto E^{-2}$ .

Substituindo (3.13) em (3.16) obtém-se

$$H_i = \left( \sigma_i(E, \varphi) Q \Theta \frac{\Delta E_i}{[\varepsilon]_i \cos \theta_1} \right). \quad (3.18)$$

Aplicando a expressão (3.18) para cada elemento  $A$  e  $B$ , do composto binário  $A_m B_n$  pode-se calcular a relação estequiométrica do composto utilizando

$$\frac{n}{m} = \left( \frac{H_B}{H_A} \right) \frac{\sigma_A(E, \varphi) [\varepsilon]_B^{AB}}{\sigma_B(E, \varphi) [\varepsilon]_A^{AB}}. \quad (3.19)$$



Na maioria das situações é usada a aproximação à energia de superfície, o que significa que os valores de  $\sigma_i(E, \varphi)$  e  $[\varepsilon]_i^{AB}$  são calculados para a energia de incidência  $E_0$  [14].

Tipicamente a incerteza em  $(Nt)_i$  é cerca de  $\pm 3\%$ , e na razão estequiométrica da ordem de  $\sim 10\%$  [13].

Pelo que se acabou de expor a determinação da estequiometria por esta técnica não requer qualquer padrão, é um método absoluto. Contudo é muito pouco sensível ( $\sim 10^{-1}$ ) a elementos leves contidos ou sobre matrizes constituídas por outros mais pesados. No caso dos elementos pesados ou moderadamente pesados, mas em matrizes com elementos leves, a sensibilidade é razoável ( $10^{-4}$ ) [13]. Em todo o caso a qualidade da superfície e das interfaces, como no caso de estruturas múltiplas, pode comprometer a análise quantitativa.

Na maior parte das situações, o RBS não é uma técnica destrutiva. A resolução em profundidade a que se pode aceder é talvez um dos aspectos que a torna tão importante como técnica de caracterização estrutural de filmes finos. A maior parte das experiências são realizadas com uma geometria em que a incidência é praticamente perpendicular à superfície da amostra, utilizando um feixe de iões  $^4\text{He}^+$  e um detector colocado próximo de  $180^\circ$ . Nesta condições, e quando a resolução em energia é tipicamente de 15 - 18 keV, a resolução em profundidade que se atinge é de 10 - 30 nm, consoante a densidade do material. Uma maneira simples de aumentar a resolução em profundidade é inclinar a amostra relativamente à direcção do feixe incidente, pois a escala em profundidade do espectro de retrodispersão varia segundo  $1/\cos\varphi$ . Contudo a inclinação da amostra aumenta a área iluminada da amostra em  $1/\cos\varphi$ , e como consequência o diâmetro efectivo do feixe pode aumentar em vários milímetros, o que é importante pois, no caso de se verificarem heterogeneidades laterais de espessura e de composição isso pode afectar a resolução em profundidade. As experiências de RBS que se discutem ao longo desta tese foram realizadas no departamento de Física do Instituto Tecnológico e Nuclear, empregando um feixe de iões  $^4\text{He}^+$  com uma energia de 2.0 MeV. As condições experimentais dependeram da câmara utilizada, em alguns casos foi utilizada a geometria IBM, com a detecção a  $140^\circ$  ( $\Theta = 3.4$  msr) e a  $180^\circ$  ( $\Theta = 18$  msr), com uma resolução de 15 e 30 keV, respectivamente. Noutras experiências foi usada a geometria Cornell, com detecção a  $160^\circ$  ( $\Theta = 1.55$  msr) e  $180^\circ$  ( $\Theta = 18$  mrs), com uma resolução de 13 e 16 keV, respectivamente.

Até ao momento a amostra alvo foi analisada como se de um material amorfo se tratasse, onde os átomos se encontram aleatoriamente distribuídos. No entanto, num material cristalino, para determinadas geometrias de incidência surge o designado efeito de canalização iónica. Isto acontece quando a direcção do feixe incidente é praticamente paralela aos eixos cristalográficos do material, e o feixe incidente sofre reflexões de pequenos ângulos que o obrigam a avançar e assim vai penetrando no material conduzido entre as linhas de átomos, sem sofrer retrodispersão como se representa esquematicamente

na figura 3.14. A maneira corrente de encontrar as direcções de canalização é inclinar a amostra e efectuar um varrimento em torno do eixo incidente (varrimento azimutal em  $\phi$ ). Num varrimento angular, observa-se a diminuição drástica das contagens quando o feixe incidente coincide com a direcção dos eixos cristalográficos da amostra. A canalização num cristal perfeito é caracterizada pelo ângulo crítico  $\Phi$  e o rendimento mínimo  $\chi_{min}$ . É importante salientar que, mesmo num cristal perfeito, o espectro de RBS alinhado numa direcção de canalização exibe um pico característico - *pico de superfície* - resultante das primeiras monocamadas deslocadas. A área do *pico de superfície* corresponde ao número de átomos por unidade de área presentes nas primeiras monocamadas da amostra. O  $\chi_{min}$  ao longo de uma dada direcção é definido pela razão entre o número de contagens do espectro alinhado e o espectro aleatório, na mesma gama espectral.

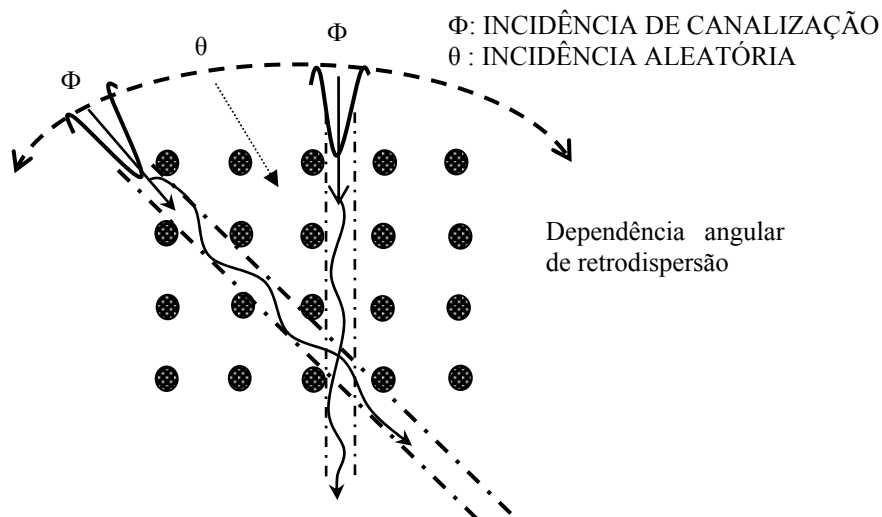


Figura 3.14 - Representação esquemática do efeito de canalização observado quando o alvo é cristalino.  
Adaptado de [13].

A qualidade das camadas epitaxiais e a distorção da rede de um filme crescido sobre um substrato com valores diferentes nas constantes de rede, podem ser averiguadas utilizando o efeito de canalização e conhecida a respectiva simetria da estrutura cristalina [14]. Uma vez conhecida a estrutura cristalina do material é possível determinar o ângulo de inclinação esperado para um dado varrimento angular, sabida a relação deste com as constantes de rede. A estrutura que interessa aqui explorar é naturalmente a wurtzite. Na figura 3.15 encontra-se identificado o plano de varrimento usado nas experiências em que

foi utilizado o efeito de canalização considerando a simetria hexagonal da rede cristalina do material que se está a investigar.

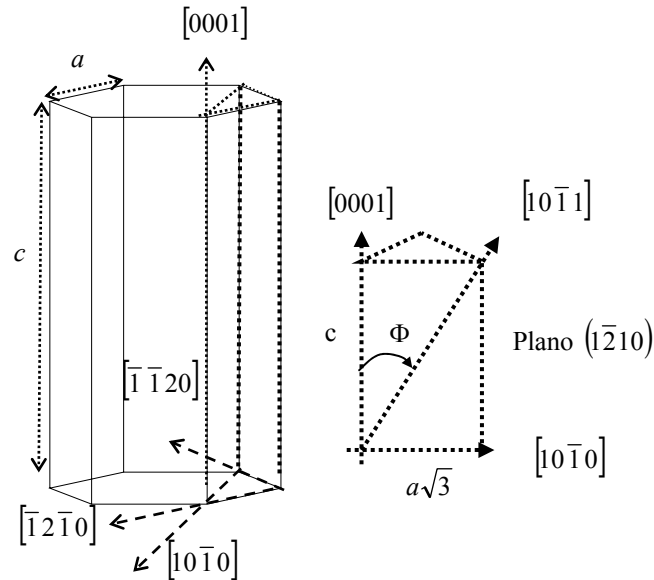


Figura 3.15 - Geometria do varrimento angular no plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  que foi utilizado nas experiências de canalização.

Da figura deduz-se que

$$\operatorname{tg}\Phi = \frac{a\sqrt{3}}{c}. \quad (3.20)$$

A técnica de RBS desempenhou um papel crucial na determinação da fracção molar do InN nos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , pois como se explicou anteriormente, é possível quantificar o valor de  $x$ , com resolução em profundidade, independentemente do estado de tensão dos filmes, sem recurso a um padrão. Na figura 3.16 comparam-se os espectros de RBS, aleatório e alinhados ao longo de  $[0001]$ , para duas amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , com qualidade cristalina e homogeneidade composicional distintas, a fim de exemplificar o potencial desta técnica ao nível da caracterização estrutural dos filmes que se estão a estudar. O espectro da figura 3.16 a) é um dos exemplos em que, devido às diferenças de espessura entre a camada  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e GaN, não se verifica a sobreposição do sinal do Ga e do In pertencentes ao filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Está-se perante uma amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  com uma óptima qualidade cristalina, patente na diferença de contagens entre o espectro

alinhado segundo  $\langle 0001 \rangle$  e o aleatório, quantificada pelo valor bastante baixo do rendimento mínimo  $\chi_{min} = 2.4\%$  ao longo da direcção  $\langle 0001 \rangle$ . Já no exemplo da figura 3.16 b), o filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  é consideravelmente mais espesso, e com uma qualidade cristalina muito inferior à do filme anterior, como se pode apurar pela semelhança entre o espectro alinhado e aleatório, que conduz a um valor  $\chi_{min} = 78\%$  na direcção de crescimento. Nesta amostra, a dependência esperada com  $1/E^2$  no número de partículas retrodispersas, à medida que o feixe entra na amostra, observa-se apenas no sinal do Ga correspondente à janela espectral da *buffer* de GaN. Na região espectral do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , o sinal do In diminui à medida que o feixe penetra na amostra até ao canal 675, a partir do qual os sinais do Ga e do In, correspondentes ao filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , se começam a sobrepor. Este comportamento indica qualitativamente que a fracção molar de InN está a diminuir em profundidade, ou seja a amostra tem uma distribuição de In em profundidade que não é uniforme, verificando-se um enriquecimento em In para a superfície.

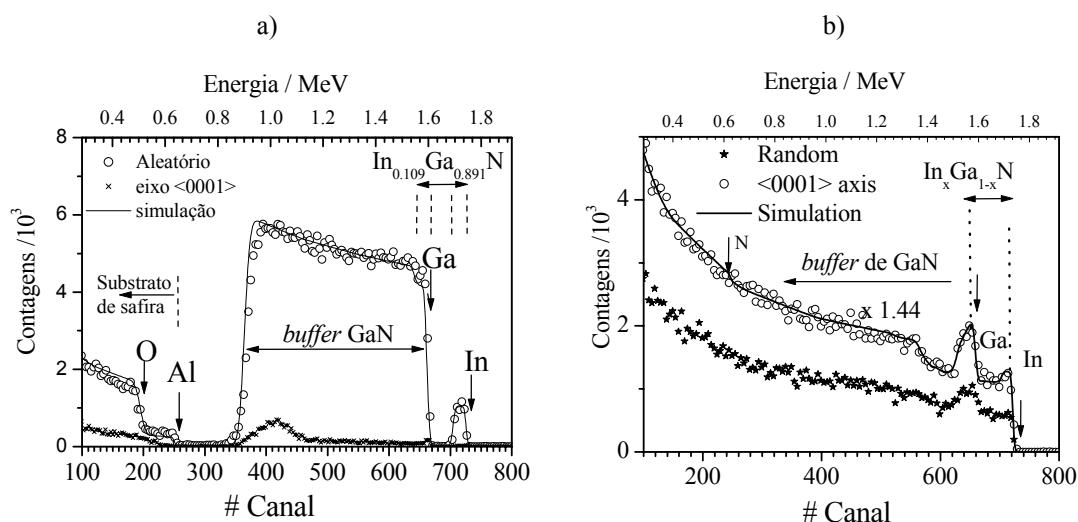


Figura 3.16 - Espectros de RBS das amostras AEC51 a) e S201 b).

A análise quantitativa da espessura e da composição a partir dos espectros de RBS, foi feita recorrendo ao Programa RUMP [15], um dos mais conhecidos e utilizados para efectuar a simulação dos espectros de RBS. Este programa requer certos parâmetros de entrada, tais como a geometria de detecção, o ângulo sólido de detecção, a resolução do detector, o feixe de energia utilizado e a respectiva energia. A estrutura da amostra é simulada através duma estrutura em camadas, cuja espessura e composição são pré definidas. No caso das amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , o substrato é de GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  com uma estequiometria que se conhece à priori. Assim é necessário apenas actuar sobre a espessura da camada de GaN e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no processo de ajuste. Para simular a região espectral

correspondente ao filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , este, se necessário, é subdividido em camadas, cujo número, composição  $x$  e espessura são então ajustados até que o espectro simulado traduza o experimental.

Nos espectros da figura 3.16 pode-se comparar o espectro simulado e o espectro experimental obtidos para cada uma das amostras. Na tabela 3.III encontram-se os resultados da simulação para cada uma das amostras.

Tabela 3.III - Resultados da simulação do espectro aleatório de RBS utilizando o código RUMP.

	AEC51		S201	
	$x$	$d$ /nm	$x$	$d$ /nm
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	0.109	50	0.33	51
			0.29	63
			0.28	25
			0.26	25
			0.24	20
			0.20	37
			0.07	66
GaN	-	675	-	>2000

A simulação do espectro de RBS da amostra S201 foi reanalisada com um outro programa (IBA DataFunaceNDFv7.9x) [16 - 18], incluindo o efeito de rugosidade [19] e de dispersão dupla [20]. O espectro experimental foi simulado subdividindo a espessura total do filme em duas subcamadas, uma mais delgada (50 nm) com  $x = 0.32$ , próxima da superfície, e uma outra mais espessa (172 nm) com  $x = 0.26$ . As melhores condições de simulação foram conseguidas quando introduzido o parâmetro de rugosidade,  $\sigma = 40$  nm, na camada mais espessa. Determinando a composição ponderada, tendo em consideração a respectiva espessura, obtém-se um valor de  $x \cong 0.27$ . Aplicando o mesmo raciocínio aos resultados da tabela 3.III, para esta amostra obtém-se  $x \cong 0.28$  para os primeiros ~221 nm de filme. O acordo encontrado utilizando os dois modelos de simulação é bastante bom. Verifica-se que a simulação com o código RUMP conduz a um valor de espessura superior, o que se atribui ao facto de não se ter considerado a correcção devida ao espalhamento da energia do feixe à medida que este vai entrando na amostra - fenómeno de *Straggling* [13]. Este efeito tem como consequência a diminuição da resolução em

profundidade e em massa, e pode explicar a necessidade de introduzir na simulação mais uma camada, com uma composição inferior.

Note-se que a composição da amostra S201 determinada por EPMA, quando analisada uma espessura de filme entre 100 e 200 nm, é  $x \cong 0.29$  (ver tabela 3.II). Este resultado corresponde à composição média ponderada encontrada nos primeiros 164 nm de filme na simulação do espectro de RBS. Assim, uma vez garantida a equivalência na espessura de filme que está a ser examinada, conclui-se que, nesta amostra, as duas técnicas conduzem praticamente ao mesmo valor de composição.

### 3.5 Bibliografia

- 1 B. Agius, M. Fromet, F. Abel, L. Beunier, G. Blaise, L. Bosio, G. Hollinger, A. Hubber, A. H. Goff, J. Klein, P. Pertosa e L. Porte, em *Surfaces interfaces et filmes minces- Observations et analyse*, Dunod, Paris (1990).
- 2 T. Matusoka, N. Yashimoto, T. Sasaki e A. Katsui, J. Electron. Mater 21, 157 (1992).
- 3 K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, M. Shimizu, N. Sawaki, T. Zheleva, Robert F. D., H Tsuda, W. Taki, N. Kuwano e K. Oki, MIJ-NSR 2 (6) (1997).
- 4 C. R. Wie, Mater. Sci. Eng. R13, 1 (1994).
- 5 P. F. Fewester, em *X-Ray Scattering from semiconductors*, Imperial College Press, London (2000).
- 6 N. Franco, S. Pereira e A. D. Sequeira, Mater. Sci. Fórum 455, 132 (2004).
- 7 H. Heinke, S. Einfeldt, B. Kuhn-Heinrich, G. Plahl, M. O. Möller e G. Landwehr, J. Phys. D: Appl. Phys. 28, A104 (1995).
- 8 H. Heinke, M. O. Möller e G. Landwehr, J. Cryst. Growth 135, 41 (1995).
- 9 S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, I. M. Watson e C. J. Deatcher, Appl. Phys. Lett. 80, 3500 (2002); *ibidem* 81, 3913 (2002).
- 10 F. S. Borges, em *Elementos de Cristalografia*, Fundação Calouste Gulbenkian (1982).
- 11 C. Kittel, em *Introduction to Solid State Physics*, 7ª ed. John Wiley & Sons, Inc., New York (1996).
- 12 L. Vegard, Z. Phys 5, 17 (1921).
- 13 J. A. Leavitt, L. C. McIntyre, Jr. e M. R. Weller, em *Handbook of Modern Ion Beam Analysis*, Cap.4, editado por J. R. Tesmer e M-Nastasi, Materials Research Society, Pittsburgh (1995) p.37.
- 14 B. G. Yacobi, D. B. Holt e C.L. Kazmuski, em *Microanalysis of Solids*, Plenum Press, New York (1994).

- 15 L. R. Doolittle, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B 9, 344 (1985).
- 16 N. P. Barradas, C. Jeynes e R. P. Webb, Appl. Phys. Lett. 71, 291 (1997).
- 17 J. F. Ziegler, J. P. Biersack e U. Littmark, em *Stopping and Ranges of Ions in Solids*, Pergomon, New York (1985).
- 18 E. Szilágyi, F. Pászti e G. Amsel, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 100, 103 (1995).
- 19 N. P. Barradas, J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 2109 (2001).
- 20 N. P. Barradas, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 225, 318 (2004).

## **Capítulo 4      Técnicas complementares de caracterização óptica**

### **4.1      Introdução**

Um dos processos que envolve a emissão de radiação por uma amostra é a luminescência e o outro é a dispersão não elástica da luz (ex. Dispersão Raman). Neste capítulo apenas se aborda o primeiro destes processos, enfatizando a sua importância na aplicação da técnica de espectroscopia Raman Ressonante ao estudo das propriedades vibracionais dos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Nas secções seguintes serão apresentadas as técnicas de absorção (ABS), de fotoluminescência (PL) e de excitação da fotoluminescência (PLE), nas suas características gerais e específicas ao estudo dos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Neste capítulo são examinados os resultados da investigação sobre a natureza da emissão a 1.88 eV detectada numa amostra parcialmente relaxada, durante o estudo da evolução do fonão  $A_1(LO)$  ao longo da direcção de crescimento.

### **4.2      Absorção óptica no Visível-UV: detalhes experimentais**

Os espectros de absorção, importantes na análise dos resultados apresentados ao longo desta tese, foram registados à temperatura ambiente num espectrómetro *Shimadzu UV-2100*, que cobre a gama de comprimentos de onda de 190-900 nm. Este equipamento inclui uma lâmpada de Halogéneo e de Deutério e um fotomultiplicador R-928. Todos os espectros foram corrigidos à resposta do sistema. A incerteza é de  $\pm 0.3$  nm quando a largura da fenda é de 0.2 nm. A luz incide na amostra com um ângulo de  $5^\circ$ . Para que a secção iluminada da amostra e da referência (ar) fossem iguais foram feitas duas máscaras opacas com uma abertura circular de igual diâmetro, uma para colocar no suporte da amostra e outra no suporte da referência.



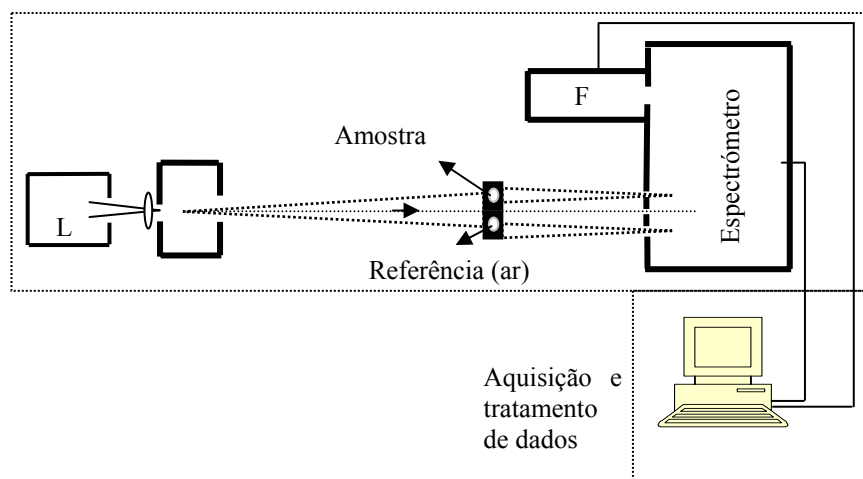


Figura 4.1 - Montagem experimental usada na aquisição dos espectros de absorção adquiridos no Shimadzu UV-2100. L-Lâmpada; F-Fotomultiplicador..

### 4.3 Fotoluminescência e excitação da fotoluminescência no visível-UV: detalhes experimentais

Os espectros de emissão em estado estacionário, no modo de emissão (PL) e no modo de excitação (PLE) foram medidos no intervalo de temperatura de 12 a 300 K. Para baixar a temperatura da amostra até 12 K, esta é inserida na *ponta fria* de um *criostato* de ciclo fechado, refrigerado a hélio, que é mantido em vácuo ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Torr) através de um sistema de vácuo que inclui bombas difusora e rotativa. A regulação da temperatura na amostra foi conseguida com um *termopar de Cromel(NiCr)-Ouro* e uma resistência de aquecimento, ambos colocados na ponta fria e ligados à unidade controladora de temperatura.

Os espectros de PL foram obtidos num espectrómetro *Jobin Yvon-Spex (HR 460)* acoplado a um foto multiplicador *Hamamatsu R928*. Como fonte de excitação foi usada uma lâmpada de arco de Xénon (150 mW) acoplada a um monocromador *Jobin Yvon-Spex (Triax 180)*. O monocromador de excitação funciona com uma rede de 1200 linhas/mm (50x50mm) com uma resolução de 0.3 nm e uma dispersão linear de  $3.53 \text{ nm}^{-1}$ . O espectrómetro funciona com uma rede de difracção de 1200 linhas/mm com uma *resolução espectral*  $\leq 0.07 \text{ nm}$  ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ) e uma *dispersão linear* de  $1.76 \text{ nm/mm}$ . Todos os espectros de PL foram corrigidos à resposta do detector. A configuração usada na montagem experimental está descrita na figura 4.2.

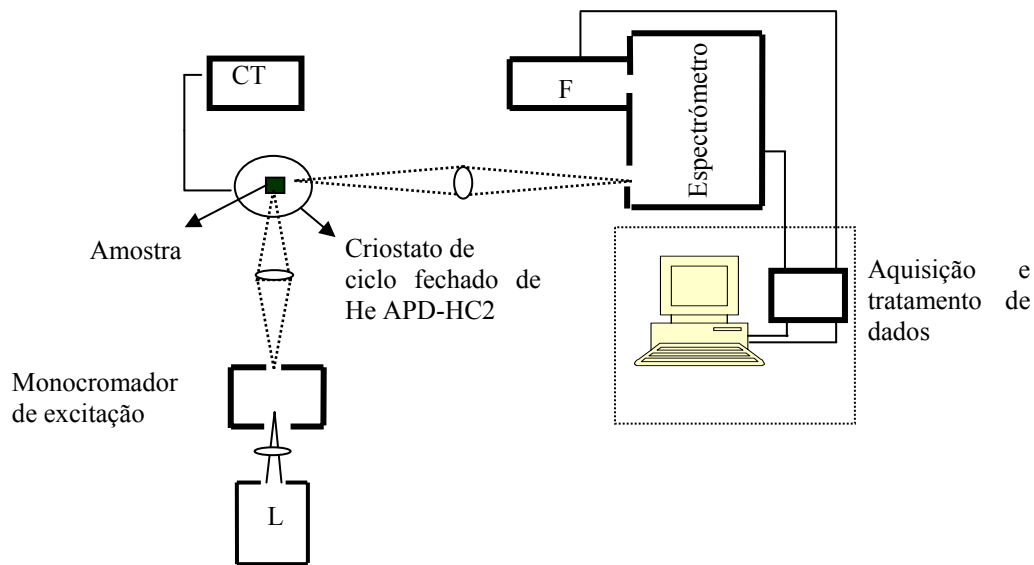


Figura 4.2 - Montagem experimental usada na aquisição dos espectros de PL e PLE no visível/UV. L- lâmpada; F- fotomultiplicador; CT- controlador de temperatura.

Os espectros de PLE foram medidos, fixando a energia de detecção no monocromador de emissão e varrendo os vários comprimentos de onda de excitação.

#### 4.4 Estudo da emissão a 1.88 eV observada numa amostra crescida acima da espessura crítica e sua relação com a estrutura da amostra

Os processos de recombinação nas estruturas quânticas simples (SQW) e múltiplas (MQW) de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  têm sido bastante estudados. Um comportamento geralmente observado na emissão destas estruturas é o desvio elevado para o azul com o aumento da temperatura ou com o aumento da injeção de portadores [1-3]. Várias propostas têm vindo a ser apresentadas para explicar tais resultados. Certos autores têm explorado a ideia associada à presença de estados localizados na cauda das bandas electrónicas (*band-tail-States*) [4], através duma distribuição *gaussiana* da densidade de estados [1] ou por localização dos excitões em pontos quânticos (QD) [5, 6]. Uma outra interpretação associa o desvio da luminescência para maiores valores de energia aos campos piezoeléctricos induzidos pelo estado de tensão residual das epicamadas [1, 2, 7]. Contudo, só muito recentemente foi apresentado um estudo que compara a dependência do desvio da emissão com a densidade óptica de excitação, observada em camadas simples de GaN,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  e MQW de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  [8]. Os autores deste estudo propuseram dois mecanismos distintos para explicar o desvio para o azul com o aumento da densidade óptica de excitação nestas estruturas: i) nas epicamadas o desvio deve-se ao preenchimento dos

estados localizados associados às regiões ricas em In; ii) nas estruturas MQW tal efeito surge devido ao efeito de blindagem do campo eléctrico de polarização.

Na figura 4.3 mostra-se o espectro de PL a 12 K da amostra STR117 quando excitada com um comprimento de onda de 350 nm. Este apresenta duas bandas de emissão localizadas a 1.87 eV (P1) e 2.58 eV (P2), com larguras a meia altura (FWHM) de 130 meV e 100 meV, respectivamente. Associada à banda de emissão principal, P1, observa-se uma componente espectral que se entende para maiores valores de energia, dando um carácter bastante assimétrico à emissão P1. Nesta região é geralmente observada a designada *banda de emissão amarela* do GaN [9,10]. No  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  também têm sido referenciados estudos [11] sobre uma banda de emissão semelhante à *banda de emissão amarela* do GaN que é atribuída à recombinação de pares dador-aceitador (DAP) distantes, consequência da presença de dadores superficiais e aceitadores profundos, residuais ou intencionalmente incorporados no material. Com o objectivo de identificar qual a absorção que está na origem de P1 e da componente assimétrica que lhe está associada, foi feito um estudo sistemático por PLE.

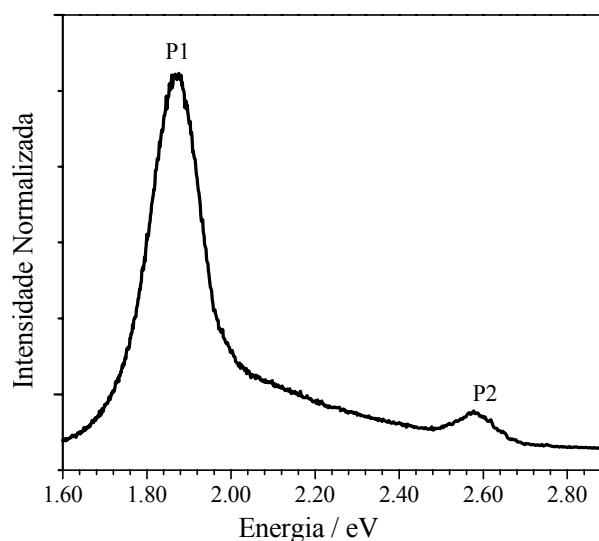


Figura 4.3 - Espectro de PL da amostra STR117, registado a 12 K, utilizando um comprimento de onda de excitação de 350 nm.

Na figura 4.4 mostram-se os espectros de PLE, registados a 12 K, monitorizando a emissão desde 2.10 eV até à energia correspondente ao máximo da emissão P1. Analisando os espectros, não se observa qualquer vestígio do limiar de absorção do GaN, sendo apenas identificado o limiar de absorção do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Verifica-se ainda que este varia com a energia de detecção, diminuindo para valores decrescentes da energia de detecção.

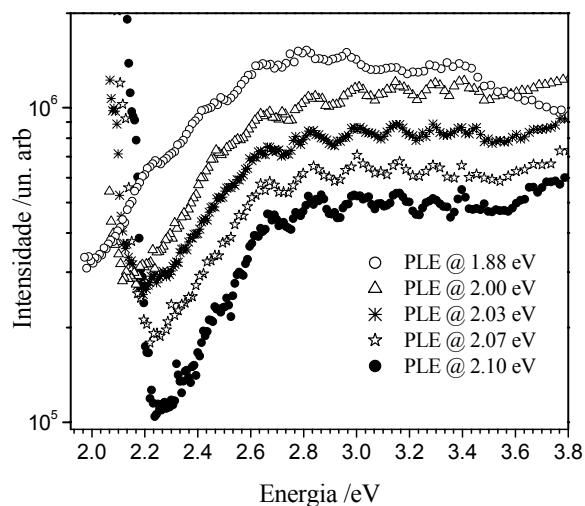


Figura 4.4 - Espectros de PLE, registados a 12K, monitorizando a energia de detecção ao longo da banda de emissão P1.

Na tentativa de identificar a natureza das recombinações associadas às bandas de emissão P1 e P2, foi medido, a baixa temperatura, o tempo de decaimento, monitorizando a energia de detecção ao longo do espectro de PL (~2.60 eV, 2.00 eV, 1.92 eV, 1.88 eV e 1.80 eV), excitando com uma energia de 3.2 eV (figura 4.5 a). As experiências foram realizadas num sistema convencional que inclui uma câmara “*streak*” e um impulso de 2 ps, obtido por duplicação da frequência da radiação proveniente da cavidade de um laser de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}$ . Este trabalho foi realizado na Universidade de Montpellier, no âmbito da colaboração existente com a Universidade de Aveiro.

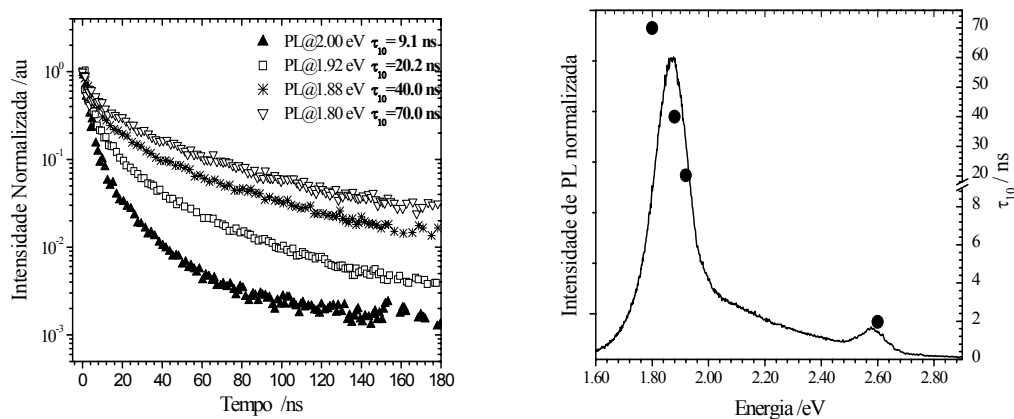


Figura 4.5 - a) Decaimento registado a 8 K, monitorizando a emissão ao longo da banda de emissão P1.  
b) Dependência do tempo de decaimento  $\tau_{10}$  com a energia de detecção.

Como se verifica pela figura 4.5 a) a escala de tempo medida está dentro dos valores esperados para recombinações de origem excitónica. Da figura 4.5 a) constata-se ainda que, qualquer que seja a energia de detecção, o tempo de decaimento da emissão não pode ser descrito por uma lei exponencial simples. Para caracterizar este tipo de comportamento, usou-se o tempo de decaimento para o qual a intensidade de emissão é reduzida a 1/10 do seu valor máximo ( $\tau_{10}$ ) [12] e fez-se a sua representação em função das energias de emissão (figura 4.5 b)). Verifica-se que valor de  $\tau_{10}$  aumenta para menores valores da energia de emissão.

Uma vez afastada a hipótese das emissões P1 e P2 terem origem em defeitos dentro da banda proibida, procedeu-se ao estudo da evolução do espectro de PL com a temperatura, cujos espectros se expõem na figura 4.6 a).

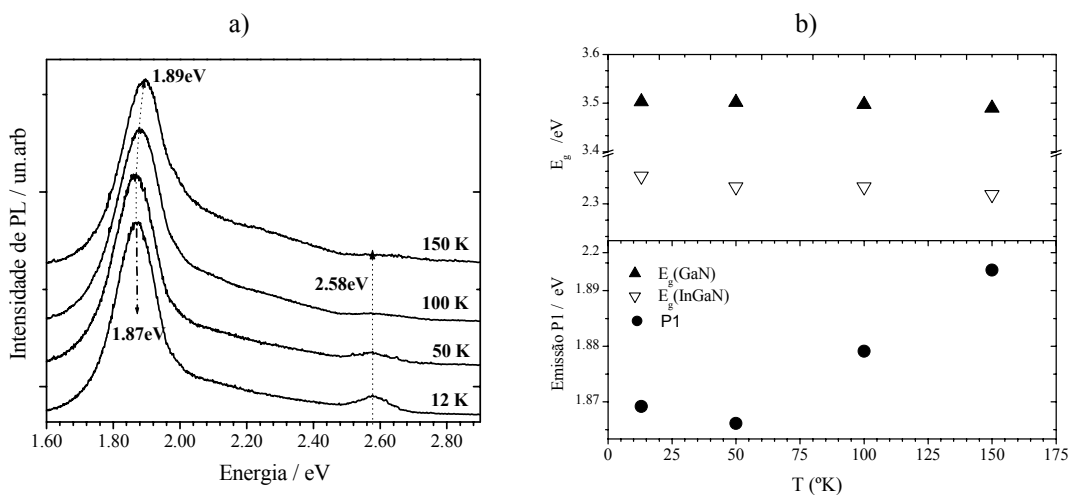


Figura 4.6 - a) Evolução dos Espectros de PL com o aumento da temperatura da amostra;  
b) Dependência da energia de *hiato*,  $E_g$  e da posição da emissão P1 com a temperatura.  
A título de comparação é também representada a dependência do  $E_g(T)$  do GaN.

Com o aumento da temperatura de 12 K até 150 K a emissão vermelha P1 sofre um desvio de  $\sim 24$  meV para maiores valores de energia. Fixando o monocromador de emissão no máximo da emissão P1, foram registados espectros de excitação para cada temperatura. Uma característica comum que tem sido observada, independentemente da técnica de preparação deste material, é a forma dos espectros de absorção ou de PLE. A partir dos espectros de PLE da figura 4.4, facilmente se verifica que estes não podem ser descritos pela expressão,

$$\alpha(E) \propto [E - E_g]^{1/2} \quad (4.1)$$

a qual subentende que não ocorra qualquer absorção a energia inferior à energia de *hiato* fundamental,  $E_g$ , quando as transições electrónicas são directas, ou seja o  $E_g$  corresponde a uma singularidade da função descrita pela equação (4.1). O que se observa é um aumento exponencial da intensidade formando o que se designa por *cauda de estados de energia*. É bem conhecida a correlação entre transições que envolvem a *cauda de estados das bandas* electrónicas e a forma exponencial na região do limiar de absorção [4]. Para esta distribuição da densidade de estados de energia podem contribuir, para além da perturbação nas bandas electrónicas em resultado da distribuição aleatória do átomo  $A$  no cristal misto  $A_xB_{1-x}C$  [13], outros factores, tais como deslocções, lacunas e desordem composicional macroscópica [4, 13]. Na análise dos espectros de absorção e de PLE das amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , tem sido bastante útil o ajuste a uma função sigmoidal, dada pela equação (4.2), definida em função de dois parâmetros, a energia de *hiato* efectivo  $E_g^{ef}$  e o parâmetro de alargamento  $\Delta E$  [6,14], que equivale à conhecida *cauda de energia* de Urbach [15].

$$\alpha(E) = \frac{\alpha_0}{1 + e^{\left[ \frac{E_g^{ef} - E}{\Delta E} \right]}} \quad (4.2)$$

Cada um dos espectros de PLE foi então ajustado à função sigmoidal da equação (4.2) e determinou-se o  $E_g^{ef}$  para cada temperatura. É importante salientar que os espectros de PLE só foram ajustados à função da equação (4.2) depois de retirada a contribuição da intensidade associada à *cauda* da luz directa da lâmpada. As modelações de intensidade detectadas no patamar de absorção, são devidas a fenómenos de interferência.

No gráfico da figura 4.6 b) compara-se a evolução com a temperatura do  $E_g^{ef}$  relativo à emissão P1 e a posição espectral a que esta ocorre. Os resultados experimentais mostram que entre 12 K e 50 K, o máximo da emissão P1 sofre um pequeno desvio para menores energias, em resultado da diminuição do  $E_g^{ef}$  com o aumento da temperatura. Acima de 50 K o  $E_g^{ef}$  da amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  diminui progressivamente, seguindo a mesma tendência do  $E_g$  do GaN [16], contudo o máximo da emissão P1 desvia-se progressivamente para valores superiores de energia.

O desvio para o azul observado na emissão P1, e o preenchimento dos estados da cauda das bandas electrónicas com o aumento da temperatura da amostra, podem ambos ser explicados qualitativamente por um *modelo de localização* [17], seja baseado na recombinação em estados localizados, com origem em flutuações de potencial, seja na

recombinação em estruturas semelhantes a QD, mais ricas em índio, imersas numa matriz onde composição de índio é inferior. Assim, o desvio na banda de emissão P1 pode ser interpretado como resultante da termalização da população de portadores a partir dos estados localizados [2, 8]. O aumento do tempo de decaimento à medida que se diminuiu o valor da energia de detecção seleccionada ao longo da banda espectral P1 é outra evidência experimental que suporta esta interpretação. A banda de emissão P2, tem um tempo de decaimento menor e extingue-se mais rapidamente com a temperatura do que a P1. Contudo, não foi possível identificar nos espectros de PLE, o limiar de absorção associado à emissão P2, pois trata-se de uma banda de emissão muito pouco intensa quando comparada com P1. À luz do *modelo de localização*, a transferência de portadores para as zonas de mínimos de potencial, responsáveis pela emissão P1, pode explicar a diferença na a intensidade relativa das emissões P1 e P2.

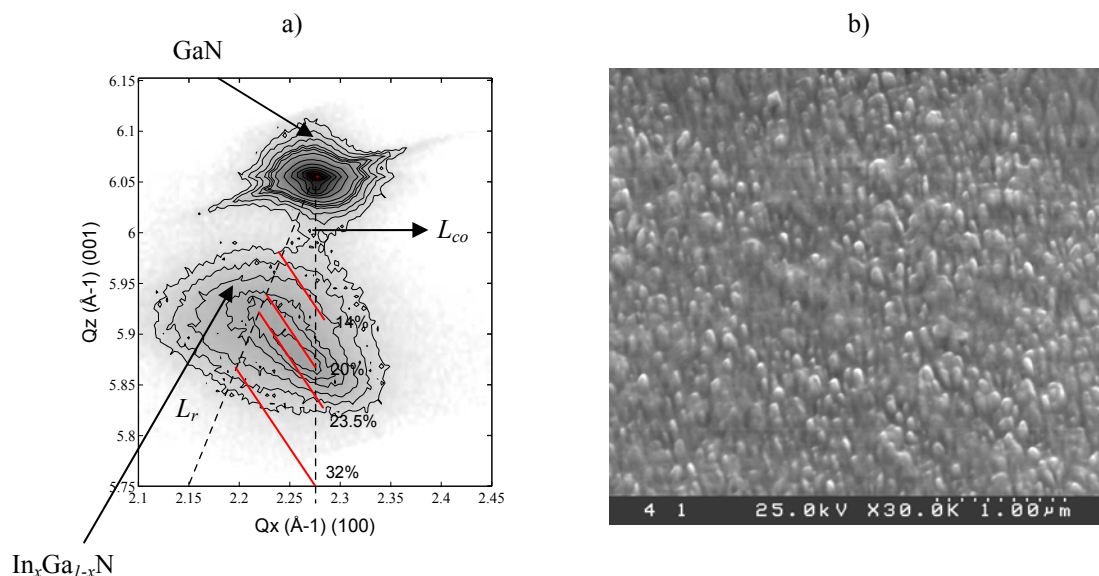


Figura 4.7 - a) Mapa de espaço recíproco calculado a partir do espectro de HXRD, registado para o plano assimétrico de reflexão  $(10\bar{1}5)$ . b) Imagem da superfície da amostra STR117 adquirida por espectroscopia electrónica de varrimento.

A influência da composição,  $x$ , e do estado de tensão nas propriedades ópticas do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  são problemas complexos, ainda em discussão [18-23]. No caso da amostra em análise, a caracterização estrutural por HXRD revelou que esta não tinha passado por um processo de relaxação uniforme ao longo da direcção de crescimento e que existiam flutuações de composição também ao longo da direcção de crescimento (figura 4.7 a)). A composição média varia de  $\sim 0.20$  (região pseudomórfica junto à interface  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  até 0.24 próximo da superfície do filme. Recorrendo à relação estabelecida por Martin *et al*

[25] que relaciona a composição local e a energia de emissão que lhe está associada, quando ambas as grandezas são medidas simultaneamente, a composição local correspondente a cada uma das emissões P1 e P2 é de  $x \approx 0.40$  e  $x \approx 0.23$ , respectivamente. Este resultado quando correlacionado com as características estruturais das amostra, indica que a banda de emissão a  $\sim 2.58$  eV corresponde à transição banda a banda da parte do filme que se encontra praticamente relaxada, enquanto que a emissão P1 pode apenas estar associada a regiões ricas em In, que por terem dimensões muito reduzidas não podem ser identificadas nos espectros de raios X. É bastante provável que esta emissão esteja associado às pequenas *ilhas* que se observam na imagem da figura 4.7 b), formadas espontaneamente quando a espessura do filme ultrapassa o valor crítico  $h_c(x)$ .

Na tentativa de correlacionar as emissões P1 e P2 com as características estruturais, foi feito um estudo semelhante numa amostra (STR117-E30s) preparada a partir da amostra STR117, por acção química de uma solução de NaOH/KOH fundida no ponto eutético (230 °C). A superfície da amostra depois do ataque químico, foi inspeccionada por SEM e o aspecto é o observado na figura 4.8 a). Com o ataque químico a espessura do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  reduziu-se em cerca de 96 %, bem visível no espectro de RBS da figura 4.8 b), onde os espectros antes e depois do ataque químico são comparados. Para melhorar a resolução em profundidade, ambos os espectros foram registados, fazendo o varrimento aleatório com ângulos de incidência elevados.

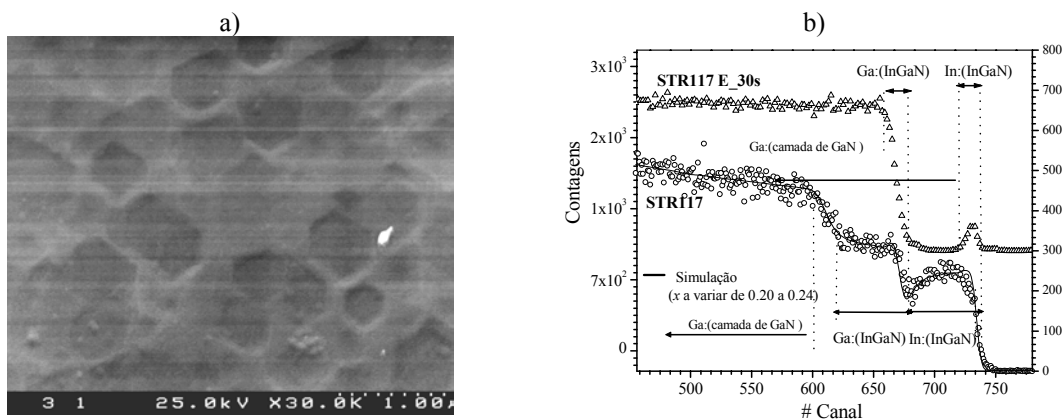


Figura 4.8 - a) Imagens da superfície da amostra STR117-30S adquirida por SEM. b) Espectros de RBS com varrimento aleatório com  $\theta = 30^\circ$  (amostra STR117-E30s) e  $\theta = 47^\circ$  (STR117). As linhas verticais indicam os canais correspondentes às energias de dispersão dos diversos elementos químicos e as horizontais indicam a localização em profundidade.

O espectro de PL da amostra STR117E-30s foi medido a baixa temperatura, excitando com um comprimento de onda de 350 nm (figura 4.9). Após o ataque químico as bandas de emissão vermelha (P1) e azul (P2) deixam de ser detectadas, e surge uma banda



de emissão (P3) extremamente larga (FWHM  $\sim 300$  meV) e assimétrica, com um máximo intensidade localizado a  $\sim 2.15$  eV.

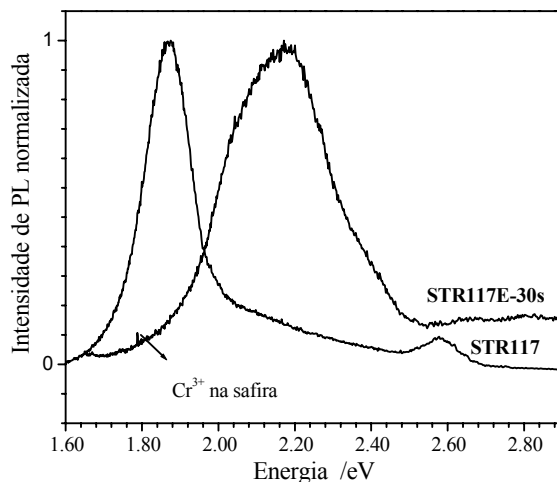


Figura 4.9 - Comparação entre os espectros de PL das amostras STR117E-30s e STR117 antes e depois do ataque químico. Os espectros foram adquiridos a 12 K, excitando com um comprimento de onda de 350 nm.

Para identificar a região espectral de absorção da amostra que contribui para a banda de emissão P3 foram feitos espectros de PLE, varrendo a energia de detecção de 1.99 eV a 2.40 eV. Os espectros de PLE revelaram (figura 4.10) que se trata de uma banda complexa com diferentes contribuições. Nos espectros de PLE, registados quando se monitorizam energias de emissão superiores a 2.1 eV, apenas o limiar de absorção do GaN é identificado, o que significa que apenas o GaN está a contribuir significativamente para a luminescência detectada nesta gama espectral. Contudo, quando o monocromador de emissão é fixado a 2.0 eV, o espectro de PLE apresenta uma nova singularidade a  $\sim 2.8$  eV, que se atribui à absorção no filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  que não foi removido pelo ataque químico.

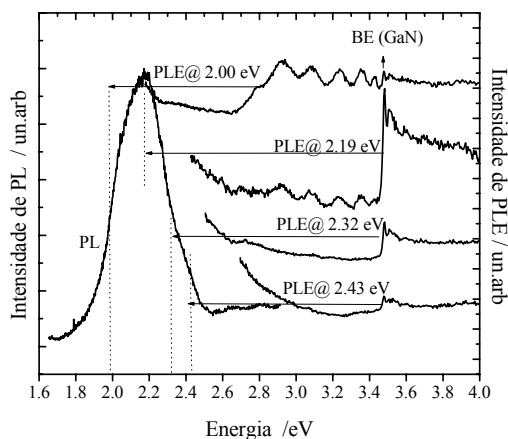


Figura 4.10 - Espectros de PLE, monitorizando a energia de detecção ao longo da banda de PL.

Na hipótese de também a safira poder estar a contribuir para a banda de emissão P3, pois está-se numa região muito próxima das transições intra-iônicas do  $\text{Cr}^{3+}$  [26] também visíveis no espectro de PL, monitorizou-se o PLE precisamente na linha de emissão mais intensa do  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\sim 1.79$  eV) e comparou-se com o PLE a 2.00 eV (figura 4.11). Constatou-se porém, que as transições intra-iônicas têm um espectro de PLE bastante característico [26], onde são bem visíveis as duas bandas de absorção a  $\sim 2.4$  eV e a  $\sim 3.0$  eV, esperadas para o  $\text{Cr}^{3+}$  na safira, e que se distingue perfeitamente do espectro de PLE monitorizado a  $\sim 2.00$  eV. Consequentemente a banda P3, corresponde fundamentalmente a uma emissão originada no filme residual de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Todavia, a diferença entre a energia de absorção e de emissão (200 meV) - *desvio de Stokes* - é muito mais elevada do que qualquer dos valores publicados para este material [6, 26]. Este resultado sugere que esta emissão não esteja relacionada com uma transição banda a banda, mas tenha uma origem diferente. Provavelmente será análoga à banda amarela do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [11], resultante da recombinação de pares distantes, pois é bastante plausível que no decurso do processo de ataque químico tenham sido incorporados dadores e aceitadores profundos na amostra.

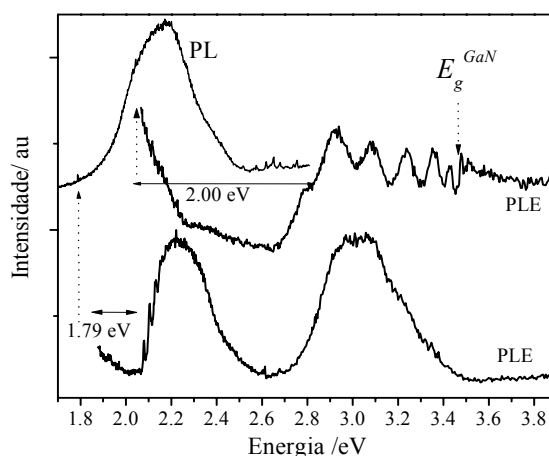


Figura 4.11 - Comparação entre os espectros de PLE da amostra STR117-E30s, a 12 K, monitorizando a energias inferiores à de localização do máximo de emissão.

Deste estudo conclui-se que a emissão vermelha, observada na amostra STR117, tem origem na recombinação excitónica fortemente localizada em pequenas regiões da amostra com alto teor de In, e que desaparece quando, por ataque químico, a região 3D da superfície da amostra é removida. Depois do ataque químico conseguiu-se identificar uma nova emissão, a 2.00 eV, também ela atribuída ao  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , mas que não está relacionada a qualquer efeito de localização. Como o valor no *desvio de Stokes* desta componente é demasiado elevado, a sua origem pode estar relacionada com recombinação de níveis profundos, introduzidos durante o ataque químico.

## 4.5 Bibliografia

- 1 P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee e M. Osiński, Appl. Phys. Lett. 71, 569 (1997).
- 2 Y. Narukawa, Y. Kawakami, Shizuo Fujita, Shigeo Fujita e S. Nakamura, Phys. Rev. B. 55, R1938 (1997).
- 3 Yong-H. Cho, B. D. Little, H. H. Gainer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra e S. P. DenBaars, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G2.4 (1999).
- 4 J. I. Pankove, em *Optical process in semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York (1971) p. 10.
- 5 S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota e S. Narukawa, Appl. Phys. Lett. 70, 2822 (1997).
- 6 K. P. O'Donnell, R. W. Martin e P. G Middleton, Phys. Rev. Lett. 82, 237 (1999).
- 7 P. Riblet, H. Hirayama, A. Kinoshita, A. Hirata, T. Sugano e Yoshinobu Aoyagi, Appl. Phys. Lett. 75, 2241 (1999).
- 8 E. Kuokstis, J. W. Yang, G. Simin, M. A. Khan, R. Gaska e M. S. Shur, Appl. Phys. Lett. 80, 977 (2002).
- 9 D. Hofmann, D. Kovalev, G. Steud, K. Meyer, A. Hoffman, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprom, H. Amano e I. Akasaki, Phys. Rev. B. 52, 16702 (1995).
- 10 R. Armitage, W. Hong, Q. Yang, H. Feick, J. Gebauer, E. R. Weber, S. Hautakangas e K. Saarinen, Appl. Phys. Lett. 82, 3457 (2003).
- 11 Ch. Manz, M. Kunzer, H. Obloh, A. Ramakrishnan e U. Kaufmann, Appl. Phys. Lett. 74, 3993 (1999).
- 12 P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean e J. Massies. Appl. Phys. Lett. 78, 1252 (2001).
- 13 I. P. Ipatova, em *Optical Properties of Mixed Crystals-Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, vol. 23, editado por R. J. Elliott e I. P. Ipatova, North-Holland, Oxford (1988) p. 3.
- 14 R. W. Martin, P. G. Middleton, K. P. O'Donnell e W. Van der Stricht, Appl. Phys. Lett. 74, 1263 (1999).
- 15 F. Urbach, Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
- 16 B. Monemar, Phys. Rev. B. 10, 676 (1974).
- 17 O. Madelung em *Introduction to Solid-state Theory - 2* Springer Series in Solid-State Sciences, 3ª ed. Springer-Verlag, New York (1996) p. 438.
- 18 S. Pereira, M. R. Correia, T. Monteiro, E. Pereira, E. Alves, A. D. Sequeira e N. Franco, Appl. Phys. Lett. 78, 2137 (2001).
- 19 M. Takeguchi, M. R. McCartney e David J. Smith, Appl. Phys. Lett. 84, 2103 (2004).
- 20 S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, K. P. O'Donnell, E. Alves, N. Franco e A. D. Sequeira, Appl. Phys. Lett. 81, 1207 (2002).

- 21 K. P. O'Donnell, R. W. Martin, C. Trager-Cowan, M. E. White, K. Esona, C. Detecher, P. G. Middleton, K. Jacobs, W. Van der Stricht, C. Merlet, B. Gil, A. Vantombe e J. F.W Mosselmans, *Mat. Sci. Eng. B*82, 194 (2001).
- 22 S. Srinivasan, F. Bertrand, B. Bell, F. A. Ponce, S. Tanaka, H. Omiya e Y. Nakagawa, *Appl. Phys. Lett.* 80, 550 (2002): *ibidem* 81, 1353 (2002).
- 23 Y. -T. Moon, D. -J. Kim, S. J. Park, J. -T. Oh, J. -M. Lee, Y. -Ok, H. Kim e S. -J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 79, 599 (2001).
- 24 P. R. W. Martin, P. R. Edwards, K. P. O'Donnell, E. G. Mackay e I. M. Watson, *Phys. Stat. Sol. (a)* 192, 117 (2002).
- 25 W. H. Fonger e C. W. Struck, *Phys. Rev. B.* 11, 3251 (1975).
- 26 M. D. McCluskey, C.G. V. de Walle, L. T. Romano, B. S. Krusor e N. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 93, 4340 (2003).

## Capítulo 5 Fundamentos da espectroscopia Raman

### 5.1 Introdução

A dispersão não elástica da luz por vibrações moleculares foi pela primeira vez observada por Raman [1], razão pela qual este recebeu o prémio Nobel em 1930. Os primeiros estudos experimentais e teóricos da dispersão espontânea Raman nos sólidos, versavam essencialmente a dispersão em primeira e segunda ordens pelas vibrações da rede cristalina. Estes estudos forneciam informação sobre a frequência e as simetrias dos fonões com comprimento de onda elevado ( $q \approx 0$ ), bem como acerca da densidade de estados de fonões na zona de Brillouin [2].

A substituição das então tradicionais fontes de excitação, geralmente lâmpadas de mercúrio, por lasers de emissão contínua numa gama de frequências do espectro electromagnético que se estende desde o ultravioleta ao infravermelho, tem permitido aplicar a técnica ao estudo de materiais opacos, tais como metais e semicondutores com energias de *hiato* extremamente baixas.

Com os lasers sintonizáveis de corante ( $1 \mu\text{m} \geq \lambda \geq 450 \text{ nm}$ ), e mais recentemente com o laser de safira dopada com Titânio ( $1 \mu\text{m} \geq \lambda \geq 700 \text{ nm}$ ) tornaram-se viáveis estudos de dispersão Raman em condições de ressonância.

Nos semicondutores, a intensidade de dispersão aumenta extraordinariamente quando a energia de excitação e/ou de dispersão coincide com pontos críticos da estrutura de bandas electrónicas. A espectroscopia de Raman ressonante (RR) explora este efeito para determinar a estrutura das bandas electrónicas e para amplificar sinais que de outro modo seriam impossíveis de observar.

Na maior parte das experiências, o sinal de Raman é várias ordens de grandeza inferior à dispersão elástica. Paralelamente, o desvio de Raman é cerca de 1% da frequência do laser, pelo que a observação de tais sinais exige a utilização de um espectrómetro com um poder resolvente elevado ( $\lambda/\Delta\lambda > 10^4$ ) e com uma excelente *stray light rejection ratio*. Uma rejeição da ordem de  $10^{-14}$  é adequada ao estudo da maioria dos semicondutores. Actualmente é comum os equipamentos disporem de espectrómetros triplos com sistemas de detecção multi-canal, tais como CCDs (*charge-coupled devices*) e tubos foto-multiplicadores *position-sensitive imaging* [3].

O desenvolvimento técnico levou a que espectroscopia de Raman seja hoje aplicada ao estudo de um vasto grupo de *quasi-partículas elementares de excitação* de baixa energia, nomeadamente fonões acústicos e ópticos, polaritões (fotão acoplado a um fonão),

plasmões, magnões, excitações e excitações vibracionais e electrónicas associadas a impurezas nos cristais [4].

## 5.2 Fundamentos teóricos da dispersão Raman

### 5.2.1 Teoria macroscópica da dispersão não elástica da luz por fonões: abordagem semiclássica

Nesta secção pretende-se discutir a dispersão Raman, partindo duma abordagem clássica, a qual que se encontra tratada em muitos textos da especialidade [3, 5, 6], e cuja ideia de base é o facto do campo electromagnético da radiação incidente induzir, no meio, uma polarização dependente do tempo. Optou-se por seguir de perto a descrição efectuada por Yu *et al* [3] pois esta apresenta com clareza os aspectos fundamentais do fenómeno de dispersão não elástica que se desejam realçar. Para completar a discussão foram-se introduzindo alguns conceitos quânticos.

Considere-se então um meio infinito caracterizado por uma susceptibilidade eléctrica  $\chi$ . Geralmente esta grandeza representa um tensor de segunda ordem e, em princípio, determina todas as propriedades ópticas lineares do meio [7]. Para simplificar a discussão assume-se que o meio é isotrópico, e a susceptibilidade eléctrica pode então ser representada por um escalar.

Num meio dieléctrico um campo electromagnético externo sinusoidal descrito por uma onda plana do tipo

$$E(\vec{r}, t) = E_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t), \quad (5.1)$$

induz uma polarização sinusoidal com a mesma frequência ( $\omega_i$ ) e o mesmo vector de onda ( $\vec{k}_i$ ) da radiação incidente. Esta polarização é representada por

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t), \quad (5.2)$$

em que  $\vec{P}_i(\vec{k}_i, \omega_i)$  representa a amplitude do vector de polarização, e relaciona-se com a susceptibilidade eléctrica do meio de acordo com

$$\vec{P}_i(\vec{k}_i, \omega_i) = \chi(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i). \quad (5.3)$$

Num meio material à temperatura  $T$ , verificam-se flutuações dependentes do tempo na susceptibilidade eléctrica, devido à activação térmica dos modos vibracionais atómicos da rede [8]. Os modos normais de vibração são quantificados em quanta de vibração, os fonões. Os deslocamentos atómicos  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$  associados a um fonão com vector de onda  $\vec{q}$  e frequência  $\Omega_0$  podem ser expressos por ondas planas

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \Omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega_0 t). \quad (5.4)$$

Na aproximação *quasi-estática* ou *adiabática* [8] a frequência da radiação incidente,  $\omega_i$ , é muito superior às frequências dos fonões. Assim sendo apenas os electrões podem responder ao campo electromagnético incidente. Nestas condições pode-se tratar o fonão como uma deformação *quasi-estática* da célula unitária que representa o cristal, e definir para cada instante uma susceptibilidade que é função de  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ . Como as amplitudes destas vibrações são pequenas, quando comparadas com a constante de rede, a susceptibilidade eléctrica  $\chi$  pode ser expandida em série de Taylor

$$\chi(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{Q}) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots, \quad (5.5)$$

onde  $\chi_0(\vec{k}_i, \omega_i)$  representa a susceptibilidade eléctrica do meio em equilíbrio. O segundo termo representa uma susceptibilidade oscilante induzida na rede cristalina pela onda  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ . Substituindo (5.5) em (5.3), o vector de polarização do meio devido às vibrações da rede pode ser expresso como,

$$\vec{P}_i(\vec{k}_i, \omega_i) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) \quad (5.6)$$

onde

$$\vec{P}_0(\vec{r}, t) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (5.7)$$

é um vector de polarização que vibra em fase com a radiação incidente. E  $P_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$  corresponde ao vector de polarização induzido pelos fonões, e expressa-se por

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, Q) = \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad (5.8)$$

Substituindo em (5.8) a expressão (5.4) obtém-se

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, Q) = \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, \Omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega_0 t) \times \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad (5.9a)$$

A expressão anterior pode ser reescrita, evidenciando-se as frequências e os vectores de onda que estão associados ao vector de polarização induzida

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = & \frac{1}{2}(\vec{q}, \Omega_0) \vec{E}_i \times \\ & \times \left\{ \cos \left[ (\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \Omega_0) t \right] + \cos \left[ (\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \Omega_0) t \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.9b)$$

Verificamos então, que a *polarização induzida* tem duas contribuições que diferem na frequência e no vector de onda. A radiação produzida pela componente com frequência  $\omega_s = (\omega_i - \Omega_0)$  e vector de onda  $\vec{k}_s = (\vec{k}_i - \vec{q})$  designa-se de dispersão de Stokes; a outra componente recebe o nome de dispersão Anti-Stokes e tem associada uma frequência  $\omega_{As} = (\omega_i + \Omega_0)$  e um vector de onda  $\vec{k}_{As} = (\vec{k}_i + \vec{q})$ .

A expressão (5.9b) contém explicitamente as leis de conservação de energia e do vector de onda associadas ao processo de dispersão não elástica.

A grandeza do vector de onda do fonão  $\vec{q}$  é determinada pela geometria de dispersão. Na figura 5.1 ilustra-se a cinemática do processo de dispersão não elástica de Stokes.

Recorrendo-se à figura 5.1 verifica-se que o valor mínimo de  $|\vec{q}| = q$  é obtido para  $\theta = 0$ . No caso de um meio isotrópico e transparente é



$$q_{min} = \frac{[n(\omega_i)\omega_i - n(\omega_s)\omega_s]}{c}, \quad (5.10)$$

onde  $n(\omega_i)$  e  $n(\omega_s)$  representam respectivamente, os índices de refração do cristal para a luz incidente e dispersa. O valor máximo  $q_{max}$  ocorre na retrodispersão ( $\theta = 180^\circ$ ) de acordo com

$$q_{max} = \frac{[n(\omega_i)\omega_i + n(\omega_s)\omega_s]}{c}. \quad (5.11)$$

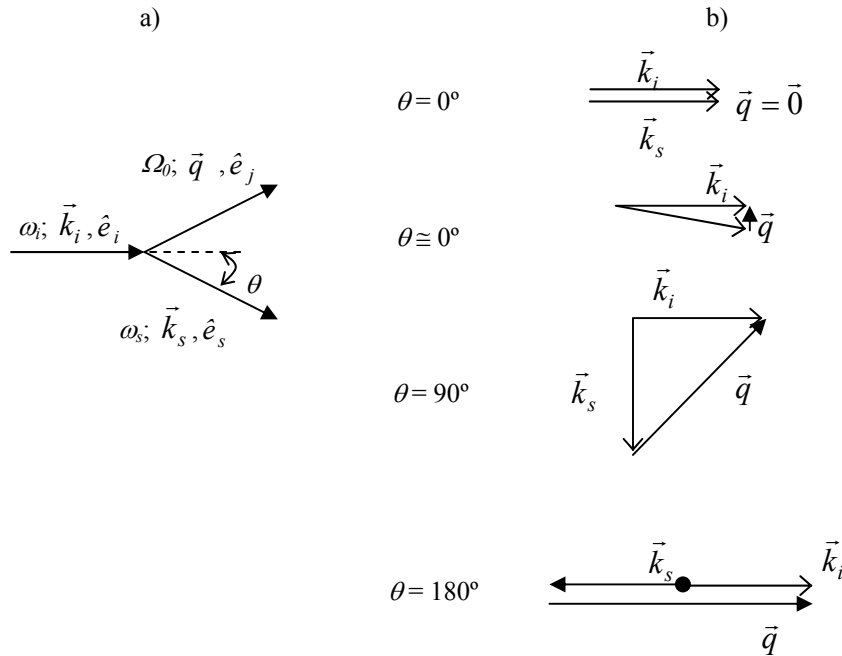


Figura 5.1 - Cinemática do processo de dispersão não elástica de Stokes: a) define-se o ângulo de dispersão,  $\theta$ ; b) mostra a magnitude do vector  $\vec{q}$  para o caso da dispersão ocorrer na mesma direcção e sentido do vector de onda incidente ( $\theta = 0$ ), dispersão a  $90^\circ$  e retrodispersão ( $\theta = 180^\circ$ ).

*Adaptado de [2].*

O vector de onda de dispersão  $\vec{q}$  pode tomar qualquer valor dentro da zona de Brillouin, cujo valor máximo é da ordem de  $\frac{\pi}{d}$ , onde  $d$  é a constante de rede, e cujo valor é tipicamente da ordem de  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$  [6]. As experiências de dispersão não elástica são normalmente realizadas com energias de excitação na região do visível do espectro electromagnético. Assim o vector de onda  $\vec{q}$  pode assumir todos os valores

$0 \leq q \leq 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Verifica-se que os fonões estudados na dispersão de Raman em primeira ordem têm comprimentos de onda elevados quando comparados com a constante de rede e por conseguinte, dada a conservação do momento, apenas fonões do centro de zona de Brillouin ( $q \simeq 0$ ) podem ser excitados.

Dado que a frequência do fotão disperso  $\omega_s$  corresponde à diferença entre a frequência do fotão incidente  $\omega_i$  e a frequência do fonão  $\Omega_0$ , designa-se esta diferença por desvio de Raman ou frequência de Raman,  $\omega_R$ .

A intensidade da radiação de dispersão,  $I_s$  pode ser calculada através da potência média irradiada pelo vector polarização induzido,  $\vec{P}_{ind}$  por unidade de ângulo sólido, na direcção de observação [7]. Esta intensidade dependerá da polarização da radiação incidente,  $\hat{e}_i$ , e da radiação dispersa,  $\hat{e}_s$ . Tendo em atenção a quantificação dos modos de vibração há que considerar a probabilidade de emissão (Stokes) ou absorção (Anti-Stokes) de um fonão de energia  $\hbar\Omega_0$  à temperatura  $T$ . Esta probabilidade é proporcional a  $1+N_v$  e a  $N_v$  para a dispersão de Stokes e Anti-Stokes, respectivamente, sendo  $N_v$  o factor de ocupação dos fonões [3]. Como os fonões são bosões,  $N_v$  é dado pela função de distribuição de Bose-Einstein

$$N_v = \frac{1}{\left( \frac{\hbar\Omega}{e^{k_B T}} - 1 \right)}, \quad (5.12)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman.

Finalmente tem-se a intensidade de Raman de Stokes,  $I_S$ , e Anti-Stokes,  $I_{AS}$ , dadas por

$$I_S \propto \left| \hat{e}_s \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_i \right|^2 \delta(\omega_R - \omega_0) (N_v + 1) \frac{\hbar}{2\Omega_0} \quad (5.13a)$$

$$I_{AS} \propto \left| \hat{e}_s \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_i \right|^2 \delta(\omega_R - \Omega_0) N_v \frac{\hbar}{2\Omega_0}. \quad (5.13b)$$

Nas expressões anteriores surge o chamado tensor de Raman  $\vec{R}$ . Trata-se de um tensor de segunda ordem, proporcional a  $\left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, \Omega_0)$ . A utilização deste tensor é

conveniente quando se pretende evidenciar as regras de selecção associadas ao processo de dispersão de Raman.

A linha de Raman observada num sistema real não é descrita pela função de *Dirac*  $\delta(\omega_R - \Omega_0)$ , pois o tempo de interacção não é nulo. Consequentemente, a função de *Dirac* é substituída por uma função apropriada. Na ausência de outros efeitos que possam afectar a forma da linha de Raman, e que discutirá posteriormente, usa-se normalmente uma função *Lorentziana* [8].

Fora das condições de Raman ressonante, o quociente das duas expressões (5.13a) e (5.13b) permite utilizar a espectroscopia de Raman para determinar a temperatura local do volume de dispersão da amostra, quando se verifica uma variação local significativa desta devido à dimensão reduzida da área iluminada (micro-Raman) por fontes de potência elevada e altamente colimadas.

### 5.2.2 Teoria macroscópica da dispersão não elástica de segunda ordem da luz por fonões

A expansão em série de Taylor da susceptibilidade apresentada na expressão (5.5) pode ser expandida a ordens superiores da variável  $Q$ . Os termos de segunda ordem envolvem dois fonões de frequências  $\Omega_a$  e  $\Omega_b$ . A dispersão de Stokes em segunda ordem envolve a criação de dois fonões ou a criação de um fonão e a aniquilação de um outro de menor frequência. A dispersão de anti-Stokes em segunda ordem envolve a aniquilação de dois fonões ou a aniquilação de um fonão e a criação de um outro de menor frequência [3, 5, 6]. A conservação da energia e do momento entre o estado inicial e final implica

$$\omega_i = \omega_s \pm \Omega_a \pm \Omega_b \quad (5.14a)$$

e

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q}_a \pm \vec{q}_b. \quad (5.14b)$$

Existem dois tipos dispersão de segunda ordem, que conduzem respectivamente, a um espectro descontínuo e a um espectro contínuo. No primeiro caso a radiação incidente sofre duas dispersões sucessivas, as quais individualmente devem também ser permitidas em primeira ordem, mediadas por um estado mediador. O espectro contínuo é devido à dispersão por um par de fonões num único evento.

Independente do processo de dispersão envolvido, qualquer estrutura que ocorre num espectro de Raman em segunda ordem reflecte a estrutura da densidade de estados,

$g_a g_b(\Omega)$  correspondente ao par de fonões  $(\Omega_a, q_a)$ ,  $(\Omega_b, q_b)$ , a qual está associada a pontos críticos da curva de dispersão. A maioria dos pontos críticos no espectro de fonões corresponde a pontos de simetria elevada na zona de Brillouin. Esta informação combinada com as regras de selecção torna possível a interpretação dos espectros de Raman de segunda ordem.

Quando a contribuição principal vem dos fonões próximos das fronteiras de zona de Brillouin, cujos vectores de onda são ordens de grandeza superiores às dos vectores de onda dos fotões, estes podem ser desprezados e a conservação do momento é então

$$\vec{q}_a \pm \vec{q}_b \approx 0. \quad (5.15)$$

Não existe assim qualquer restrição em relação à magnitude dos vectores de onda individuais dos fonões, apenas a sua soma tem que ser nula. Existe uma ligeira distinção consoante os fonões pertençam ou não ao mesmo ramo de dispersão. Na primeira situação a combinação dos dois fonões é designada de *harmónico* e  $q_a = -q_b$ . No segundo caso o estado de dois fonões designa-se por *combinação* de fonões.

Na figura 5.2 mostra-se o espectro de Raman de uma amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  com  $x = 0.24$ , onde se observa um máximo localizado a  $712 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondente ao fonão óptico  $A_1(LO)$  do centro de zona de Brillouin. Na região de frequências de segunda ordem, surge outro máximo, precisamente ao dobro da frequência do fonão óptico  $A_1(LO)$ , e que corresponde ao harmónico de segunda ordem. Ainda que menos bem definido, é ainda detectável um outro máximo de intensidade a cerca do triplo da frequência do fonão óptico  $A_1(LO)$  e que corresponde a um harmónico de terceira ordem.

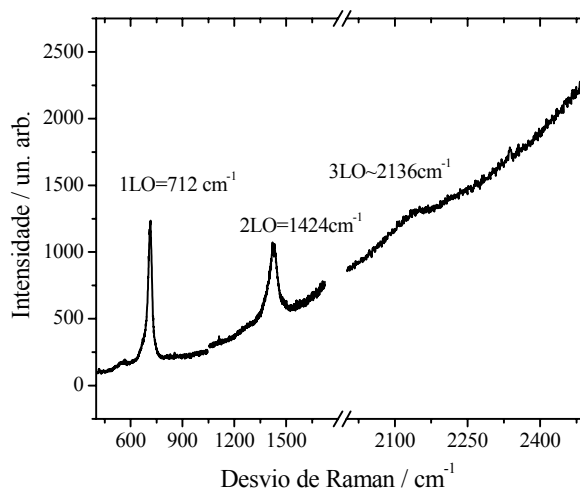


Figura 5.2 - Espectro de uma amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  com  $x = 0.24$  observado com um comprimento de onda de excitação de 413 nm.

### 5.2.3 Uma abordagem qualitativa da teoria microscópica da dispersão de Raman de primeira ordem

Um conhecimento mais profundo da dispersão da luz pode ser obtido considerando o modelo da teoria das perturbações, o qual envolve o fóton e o cristal. Nesta abordagem, a dispersão não elástica da luz por fonões num semiconductor necessita da especificação do estado de cada um dos sistemas envolvidos. Por ser a interacção com maior probabilidade de ocorrência, grande parte do trabalho teórico desenvolvido em dispersão Raman assume que a interacção da radiação com a matéria é mediada por electrões do cristal. Assim tem-se o fóton incidente ( $\omega_i$ ) e o fóton disperso ( $\omega_s$ ); os electrões do semiconductor e os fonões envolvidos na dispersão da radiação.

Quando um fóton da região visível ou do ultravioleta próximo, do espectro electromagnético, incide num cristal a interacção da radiação com a matéria faz-se sobretudo através do acoplamento *electrão-radiação*, que dentro da aproximação *dipolar eléctrica* é representado pelo hamiltoniano

$$H_{er} = (-e)\vec{r} \cdot \vec{E}. \quad (5.16)$$

Dentro da aproximação de *Born-Oppenheimer* ou *adiabática*, apenas os electrões são suficientemente leves para responder ao campo eléctrico do fóton incidente, e consequentemente os estados inicial  $|i\rangle$  e final  $|f\rangle$  do sistema, correspondem a funções de onda que diferem apenas no factor de ocupação do fonão.

No pressuposto que as funções de onda electrónicas, bem como as energias dos estados mediadores são apenas ligeiramente perturbadas pela interacção *electrão-rede*, a probabilidade de dispersão de Raman pode ser calculada usando a teoria das perturbações em terceira ordem [6] que conta com a existência de dois estados virtuais  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ . Nos semicondutores e isoladores  $|a\rangle$  é um estado no qual o electrão é excitado da banda de valência para a banda de condução devido à absorção de um fóton incidente, criando-se assim um par *electrão-buraco*. O estado  $|b\rangle$  é um estado que resulta do facto do par *electrão-buraco* no estado  $|a\rangle$  sofrer dispersão pelo fonão. Quando o electrão e o buraco em  $|b\rangle$  se recombinam, é emitido o fóton de dispersão com frequência  $\omega_s$ . O processo que se acabou de descrever é sistematicamente descrito pelo diagrama de *Feynman* que se representa na figura 5.3.

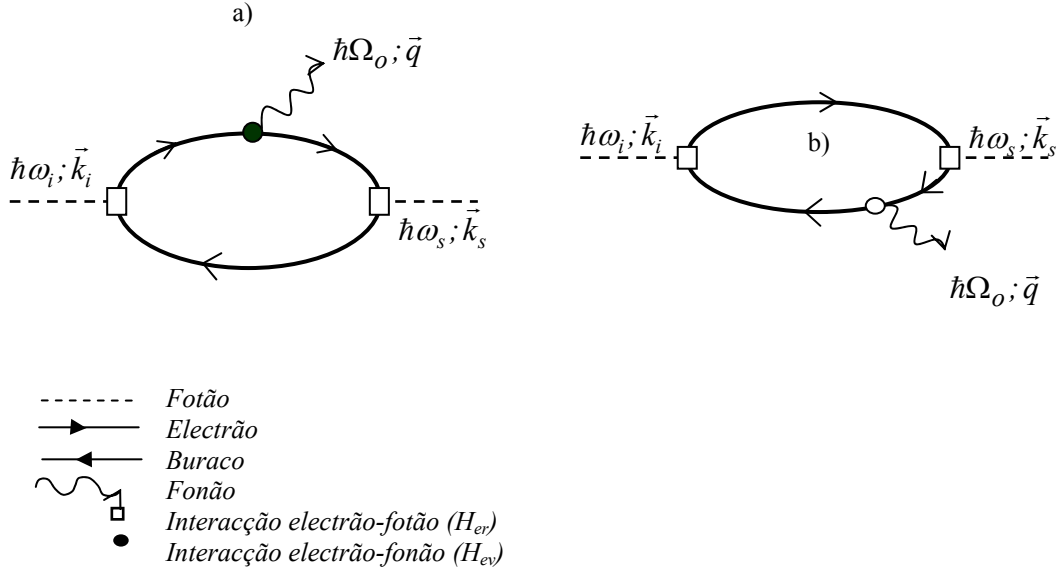


Figura 5.3 - Diagrama de *Feynman* que descreve o cálculo, pela teoria da perturbações em 3ª ordem, da dispersão Raman pelas vibrações da rede num semiconductor cristalino, quando mediadas pelo estado intermédio associado ao par electrão-buraco: a) refere-se à contribuição do electrão e b) à do buraco.

Adaptado de [4].

Num cristal perfeito o vector de onda tem que se conservar em cada vértice do diagrama de Feynman que descreve a interacção efectiva entre as *partículas de excitação elemental*, conforme descrito pela expressão (5.14b). No entanto, como as transições que envolvem o par *electrão-buraco* são virtuais não é necessário que haja conservação de energia, a não ser no processo total de dispersão.

As transições podem ocorrer por qualquer ordem temporal. O processo de dispersão Raman em discussão tem seis termos, resultantes da permutação temporal. O tratamento detalhado deste tópico encontra-se descrito em vários livros de texto [3, 4]. A intensidade de dispersão Raman pode ser escrita como [6]

$$I \propto D(\Omega_o) \sum_{\vec{k}_s} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er} | b \rangle \langle b | H_{ev} | a \rangle \langle a | H_{er} | i \rangle}{(\hbar\omega_a - \hbar\omega_i)(\hbar\omega_b - \hbar\omega_s)} \right| \delta(\omega_i \mp \Omega_o - \omega_s), \quad (5.17)$$

onde  $H_{er}$  e  $H_{ev}$  correspondem respectivamente ao hamiltoniano de interacção *electrão-fotão* e *electrão-fonão*. O sinal (-) refere-se ao processo de Stokes e o sinal (+) ao processo Anti-Stokes;  $D(\Omega_o)$  traduz a densidade de estados dos fonões,  $\hbar\omega_a$  e  $\hbar\omega_b$  representam a energia dos estados mediadores  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ . O somatório estende-se a todos os  $\vec{k}_s$  dos fotões dispersos dentro do ângulo sólido  $\Delta\Theta$ .

### 5.2.3.1 A interacção *electrão-fonão*

Nos cristais com dois ou mais átomos por célula unitária, um fonão óptico com um comprimento de onda elevado envolve o deslocamento relativo dos átomos dentro da célula unitária. Por exemplo num cristal com dois átomos por célula unitária, a rede cristalina pode ser vista como composta pelas sub redes associadas a cada espécie de átomos, e um fonão óptico corresponde a uma vibração rígida em que as duas sub redes vibram em oposição de fase. Embora os fonões ópticos não tenham associada qualquer distorção macroscópica da rede, contrariamente aos acústicos, podem alterar a energia de uma banda electrónica por dois processos:

i) no caso de um cristal não polar, os fonões ópticos alteram a energia electrónica variando o comprimento e ou o ângulo de ligação. Esta interacção é conhecida como a interacção do tipo *potencial de deformação* (PD);

ii) nos cristais polares os fonões ópticos longitudinais são também acompanhados por um campo eléctrico macroscópico que pode interactuar com os electrões do semiconductor produzindo uma dispersão adicional. Neste caso a interacção designa-se de *Interacção de Fröhlich* (IF).

O hamiltoniano que traduz a interacção *electrão-fonão* óptico pode ser separado em duas partes

$$H_{e-v}(opt) = H_{PD}(opt) + H_{IF}(opt), \quad (5.18)$$

correspondentes a cada uma das interacções descritas anteriormente.

#### 5.2.3.1.1 Interacção do tipo potencial de deformação

Considere-se o deslocamento relativo das sub redes atómicas,  $\vec{u}$ , associado a um fonão óptico do centro de zona de Brillouin,  $\Gamma$  (ver figura 5.4). O elemento de matriz,  $H_{PD}(opt)$ , que traduz interacção *electrão-fonão*, é dado por [9]

$$H_{PD}(opt) = \langle n\vec{k} | V_{opt}(\vec{r}) | n\vec{k} \rangle \cdot \vec{u} = \vec{D}_{PD}(\vec{k}) \cdot \vec{u}, \quad (5.19)$$

onde  $H_{PD}(opt)$  corresponde à dispersão de um fonão por um estado  $\vec{k}$  não degenerado de uma banda electrónica,  $n$ ;  $V_{opt}(\vec{r})$  é o potencial eléctrico induzido pelo campo de

deslocamento associado ao fonão óptico de vector de onda  $\vec{q}$  e  $\bar{D}_{PD}(\vec{k})$  é o chamado potencial de deformação que traduz o desvio na energia dos estados das bandas electrónicas por unidade de deslocamento relativo das sub redes. Como  $\bar{D}_{PD}(\vec{k})$  não depende do vector de onda do fonão  $\vec{q}$ , esta interacção é dita de *curto-alcance*.

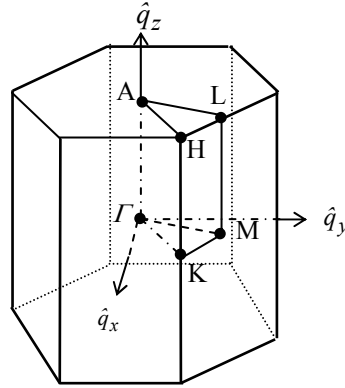


Figura 5.4 – Representação esquemática da primeira zona de Brillouin para um cristal com a simetria da wurtzite. As letras A, K e M identificam pontos de elevada simetria na superfície da zona de Brillouin. O centro da zona de Brillouin identifica-se sempre por  $\Gamma$ .

#### 5.2.3.1.2 Interação de *Fröhlich*

Num cristal polar ou parcialmente iónico com dois ou mais átomos por célula unitária, os fonões longitudinais podem induzir uma polarização macroscópica oscilante e consequentemente um campo eléctrico  $\vec{E}_{LO}$  descrito por [8]

$$\vec{E}_{LO} = - \left[ 4\pi \mu \Omega_{LO}^2 (\varepsilon_{\infty}^{-1} - \varepsilon_0^{-1}) \right]^{\frac{1}{2}} \vec{u}_{LO}, \quad (5.20)$$

onde  $\vec{u}_{LO}$  representa a amplitude do fonão definida como o deslocamento relativo entre as sub redes dos catiões e aniões;  $\Omega_{LO}$  é a frequência do fonão;  $\varepsilon_{\infty}$  e  $\varepsilon_0$  representam respectivamente, a constante dieléctrica no regime das altas e baixas frequências. Este campo eléctrico longitudinal contribui para uma força restauradora adicional na oscilação, razão pela qual a frequência do fonão longitudinal é geralmente mais elevada do que a correspondente frequência transversal [10].

Dentro da aproximação contínua [11] o vector deslocamento  $\vec{u}_{LO}$  pode ser escrito recorrendo à segunda quantificação como



$$\bar{u}_{LO} = \left[ \frac{\hbar}{2\Omega_{LO}N\mu} \right]^{\frac{1}{2}} (a_{+q}^+ + a_q^-) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \hat{e}_{LO}. \quad (5.21)$$

Na expressão anterior  $N$  é o número de células unitárias do cristal e  $a^+$  e  $a^-$  são respectivamente os operadores de criação e de aniquilação associados ao fonão;  $\hat{e}_{LO}$  é o vector unitário de polarização e  $\mu^{-1} = M_A^{-1} + M_B^{-1}$  é a massa reduzida do oscilador constituído pelos átomos  $A$  e  $B$  presentes na célula unitária.

O campo eléctrico longitudinal pode ser descrito por um potencial escalar do tipo [8]

$$\phi_{LO} = \frac{-i\vec{E}_{LO}}{q}. \quad (5.22)$$

A interacção de *Fröhlich* designa a interacção deste potencial com o electrão. O hamiltoniano de *Fröhlich*, para fonões do centro de zona, pode ser escrito como [11]

$$H_{IF} = -\frac{iC_F}{V^{1/2}} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{|\vec{q}|} (a_q^+ e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} - a_q^- e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}), \quad (5.23)$$

onde  $V$  é o volume do cristal e  $C_F$  é o coeficiente *Fröhlich* definido por [12]

$$C_F = \frac{e_T}{\varepsilon_\infty \omega_{LO}} \left( \frac{8\pi^2 e^2 \hbar \Omega_{LO}}{\mu V_c} \right). \quad (5.24)$$

Na expressão anterior  $e_T$  é a carga dinâmica efectiva transversa;  $e$  é a carga do electrão livre. A carga dinâmica efectiva transversa relaciona-se com a constante

dielétrica e com a frequência longitudinal ( $\Omega_{LO}$ ) e transversal ( $\Omega_{TO}$ ) do fonão, segundo a seguinte relação

$$e_T = \frac{\mu\epsilon_\infty}{4\pi N_c} (\Omega_{LO}^2 - \Omega_{TO}^2), \quad (5.25)$$

onde  $N_c$  representa a densidade de osciladores presentes na célula unitária.

M. Cardona *et al* [8] e R. M. Martin e L. M Falicov [13] discutem em detalhe a interacção IF. Contudo no contexto deste trabalho interessa apenas realçar os aspectos que permitem compreender este tipo de interacção, e notar em que difere da interacção do tipo PD, discutida anteriormente.

É no carácter divergente do hamiltoniano  $H_F$  quando  $q \rightarrow 0$  que esta interacção assume particular importância. Este hamiltoniano para além da *contribuição inter-banda*, também conduz a um elemento de matriz adicional correspondente à *dispersão intra-banda*. No elemento de matriz do processo de Raman descrito pelo diagrama de *Feynman* da figura 5.2, o primeiro termo resultante da expansão da exponencial em série de potências de  $\vec{q}$  conduz a um termo proporcional a  $q^{-1}$ . A singularidade é levantada uma vez que as contribuições do par electrão-buraco criado pelo fóton se cancelam mutuamente, dado o electrão e o buraco terem cargas de sinais contrários. O termo linear da expansão descreve a contribuição *inter-banda* associada ao termo *electro-óptico* [8], o qual é bastante importante quando se têm fonões do centro de zona que são simultaneamente activos em infravermelho e Raman. O termo quadrático da expansão é da forma [13]

$$-\frac{C_F}{|q|} (\vec{q} \cdot \vec{r})^2, \quad (5.26)$$

o qual não se cancela quando são consideradas as contribuições do par *electrão-buraco*. Este termo é proporcional a  $q$  e por definição seria nulo dentro da aproximação *dipolar* ( $q = 0$ ), daí que se fale de dispersão *proibida* por fonões longitudinais. Este termo é responsável pela dispersão de Raman ressonante em pontos críticos da banda de absorção do semiconductor, e conduz nestas condições a eficiências de dispersão francamente mais elevadas do que as permitidas por dispersão do tipo *potencial de deformação*.

### 5.2.3.2 Descrição geral da teoria microscópica da dispersão Raman Ressonante num cristal

Tem-se agora como objectivo descrever sumariamente a dispersão Raman Ressonante (RR). Contrariamente à dispersão Raman comum, as frequências dos fótons incidente e/ou disperso são agora quantidades relevantes. Trabalhando em condições ressonantes, estados bem definidos do sistema são directamente envolvidos, pelo que a dispersão RR permite explorar o espectro do sistema numa gama de energias, que, em condições experimentais convencionais, se situa tipicamente entre 1 e 5 eV [13].

Para discutir os aspectos relevantes é importante retomar a equação (5.17)

$$I \propto D(\Omega_o) \sum_{\vec{k}_s} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er} | b \rangle \langle b | H_{ev} | a \rangle \langle a | H_{er} | i \rangle}{(\hbar\omega_a - \hbar\omega_i)(\hbar\omega_b - \hbar\omega_s)} \right| \delta(\omega_i \mp \Omega_o - \omega_s). \quad (5.27)$$

Analisando o denominador desta equação, verifica-se que quando a energia do fóton coincide com uma transição electrónica a expressão anterior diverge. Contudo esta divergência pode ser levantada assumindo que os estados mediadores têm um tempo de vida finito  $\tau$ . Assim a energia electrónica desses estados pode ser escrita com uma componente imaginária,  $E_{a,b} - i\Gamma_{a,b}$  onde  $\Gamma_{a,b}$  representa a constante de amortecimento associada aos estados mediadores  $a$  e  $b$  e que se relaciona com o tempo de vida de acordo com [3]

$$\Gamma_{a,b} = \frac{\hbar}{\tau_{a,b}}. \quad (5.28)$$

Considere-se o caso especial em que existe apenas um estado intermediário isolado, cuja energia é  $\hbar\omega_e$ . Neste caso a equação (5.17) reduz-se a [13]

$$I(\omega_i) \propto \left| \frac{\langle f | H_{er} | a \rangle \langle a | H_{ev} | a \rangle \langle a | H_{er} | i \rangle}{(\omega_e - \omega_i - i\Gamma)(\omega_e - \omega_s - i\Gamma_s)} \right|^2. \quad (5.29)$$

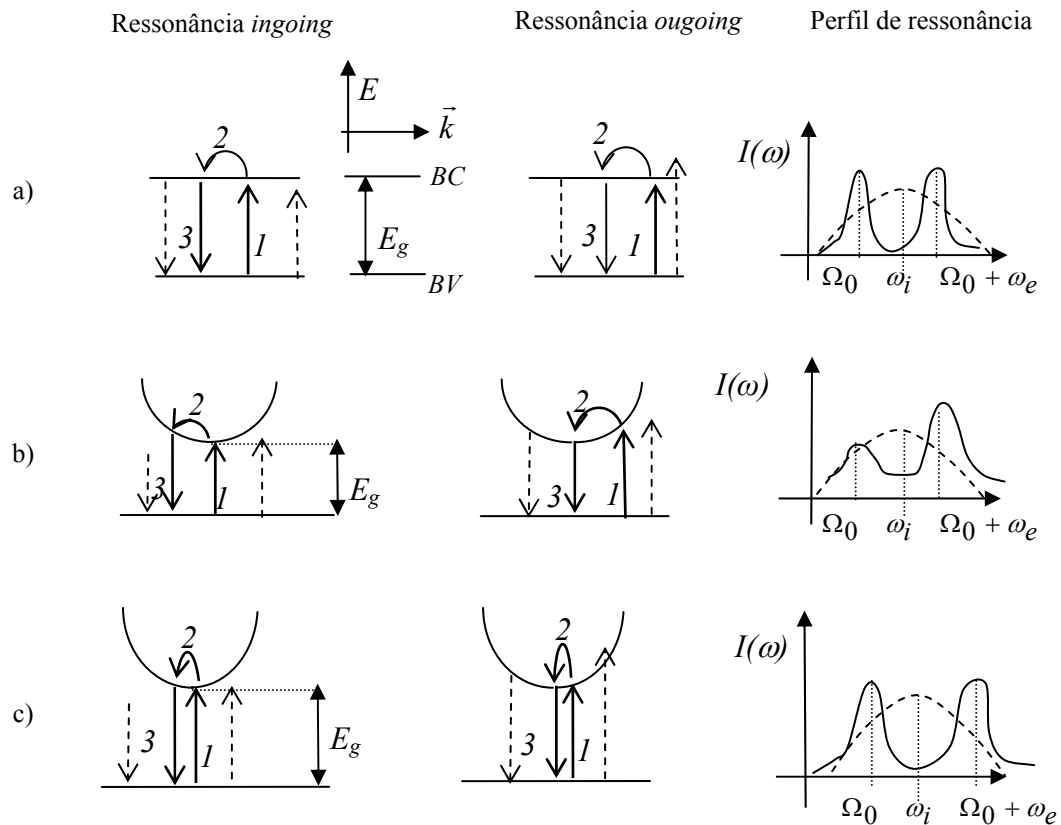


Figura 5.5 - Ilustração do processo de dispersão RR no fóton incidente (*ingoing*) e no fóton disperso (*outgoing*). Transições electrónicas ( $\rightarrow$ ); fóton incidente e fóton disperso (----->). Os números indicam a ordem pela qual ocorrem as transições electrónicas. Assume-se que no processo 2 um fonão de energia  $\hbar\Omega_0$  e momento  $\vec{q}$  é emitido. *Adaptado de [14].*

a) Um estado intermédio discreto; b) Modelo de banda electrónica dupla que permite a ocorrência da ressonância dupla no processo de *outgoing*; c) Modelo de banda electrónica dupla que não permite a ocorrência da ressonância dupla no processo *outgoing* devido ao momento do fonão ser muito pequeno, o que acontece na dispersão a um fonão.

Na figura 5.5 a) ilustra-se, de um modo esquemático, os processos de dispersão RR possíveis, envolvidos no processo de interacção representado no diagrama de *Feynman* da figura 5.5, quando um estado discreto medeia o processo. A acompanhar o diagrama mostra-se também o gráfico de  $I(\omega_i)$  versus  $\omega_i$  (designado por *perfil de ressonância*) assumindo que os três elementos de matriz da equação (5.17) não dependem do momento do fonão. Neste caso observam-se dois máximos idênticos para  $\omega_i = \Omega_0$  e  $\omega_i = \omega_e + \Omega_0$ . No primeiro a ressonância acontece no fóton incidente (*ingoing*) e no segundo caso a ressonância verifica-se no fóton disperso (*outgoing*), e apenas um dos factores do denominador da equação (5.17) é nulo num dado instante. Quando a constante de

amortecimento  $\Gamma \approx (\omega_s - \omega_i)$  os dois máximos alargam e sobrepõem-se dando origem a um único máximo centrado em  $\omega_e + \frac{\Omega_0}{2}$ .

Geralmente, acima da banda de energia de *hiato* de um semiconductor existe um contínuo de estados mediadores e a equação (5.17) tem que ser somada sobre todos esses estados. Esta situação corresponde ao diagrama da figura 5.5 b). Neste caso os máximos em  $\omega_i = \omega_e$  já não são idênticos porque no caso do canal de ressonância acontecer no fotão disperso, pode existir probabilidade do fotão incidente excitar conjuntamente uma transição electrónica real do sistema. Trata-se dum processo de ressonância dupla. Nesta situação ambos os factores da equação são, simultaneamente, muito pequenos e consequentemente a intensidade de dispersão ressonante no fotão disperso aumenta relativamente à que ocorre no fotão incidente. Assim, mesmo que o factor de amortecimento seja elevado o máximo ocorre em  $\omega_i = \omega_e + \Omega_0$ . Os efeitos de ressonância dupla são extremamente fortes quando a energia se conserva em cada uma das etapas do processo de interacção da radiação com a matéria. Normalmente, o processo de dispersão de Raman de primeira ordem envolve fonões cujo momento é extremamente pequeno e é impossível a conservação de energia em todas as etapas do processo e a ressonância dupla não é possível. Esta situação encontra-se ilustrada na figura 5.5 c).

Pela discussão até agora efectuada torna-se claro que a intensidade de Raman contém, em princípio, informação acerca da interacção *electrão-fonão*, *electrão-radiação* e sobre a estrutura das bandas electrónicas. A dificuldade está em extrair esta informação, dado o número de estados mediadores que podem estar envolvidos no processo de dispersão. Uma maneira de aceder aos estados mediadores predominantes é fazer o estudo da intensidade de dispersão em função da frequência de excitação, de modo a encontrar as condições de excitação que são fortemente ressonantes com uma transição inter-banda.

#### 5.2.4 Tensores de Raman e regras de selecção

À partida o tensor de Raman,  $\vec{R}$ , surge como um tensor simétrico, da mesma forma que a susceptibilidade é um tensor simétrico [15]. Contudo, segundo R. London [6] isto só é estritamente verdade quando a frequência do fonão é desprezável em relação à frequência da radiação incidente e dispersa. Outros requisitos relacionados com a simetria do meio e dos modos vibracionais envolvidos podem ser impostos ao tensor de Raman.

A intensidade da dispersão Raman depende em geral da direcção de incidência e de observação relativamente aos eixos principais do cristal. A variação angular da intensidade de Raman permite então obter informação quanto à simetria dos modos de vibração responsáveis pela dispersão de Raman.

No caso dos fonões que não são simultaneamente activos em Raman e em infravermelho, a aproximação  $q \approx 0$  é estritamente válida (dispersão do tipo *potencial de deformação*) e o grupo pontual do cristal pode ser usado para classificar a simetria dos fonões. As regras de selecção dos fonões activos em Raman podem ser determinadas recorrendo à teoria de grupos. R. Loudon [6] faz uma síntese dos tensores de Raman e respectivas simetrias para diferentes classes de simetria dos cristais. Seguidamente apresentam-se os tensores de Raman associados ao grupo pontual  $C_{6v}$  correspondentes à estrutura da wurtzite, que descrevem a dispersão do tipo *potencial de deformação*. Estes são expressos dentro do sistema de eixos principais  $(x, y, z)$ . O eixo  $z$  coincide com o eixo óptico  $c$ ,  $x$  corresponde ao eixo cristalográfico  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  e o eixo  $y$  situa-se também no plano basal, mas perpendicular a  $x$  [16]. No caso dos modos polares a direcção de polarização está indicada entre parênteses.

$$A_1(z) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}; \quad E_1(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad E_1(y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix}; \quad E_2 = \begin{bmatrix} d & d & 0 \\ d & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Como as regras de selecção estão dependentes da geometria de dispersão, interessa aqui introduzir a notação de Porto [17], vulgarmente utilizada na literatura da especialidade, e representada como  $\hat{k}_i(\hat{e}_i \hat{e}_s)\hat{k}_s$ . Nesta configuração  $\hat{k}_i$  e  $\hat{e}_i$  ( $\hat{k}_s$  e  $\hat{e}_s$ ) definem respectivamente a direcção e a polarização da radiação incidente (dispersa). Esta notação permite identificar facilmente quais os fonões que são observáveis numa dada configuração. Assim, serão observados os fonões cujo tensor de Raman tem as componentes definidas por  $(\hat{e}_i \hat{e}_s)$ .

O tensor de Raman para a dispersão *intra-banda* por IF é de ordem superior em  $\vec{q}$  e portanto obedece a novas regras de selecção. Se  $\vec{q}$  é diferente de zero as operações de simetria permitidas são agora aquelas que deixam  $\vec{q}$  invariante. Consequentemente, as regras de selecção para a dispersão Raman dependerão agora da direcção de  $\vec{q}$  [3]. Na tabela 5.I indicam-se os tensores de Raman que descrevem a dispersão do tipo IF, para o caso do grupo pontual  $C_{6v}$ .

Tabela 5.I - Tensores Raman relativos à dispersão IF para o grupo pontual  $C_{6v}$  [18].

<i>Direcção do vector de onda do fonão, <math>\hat{q}</math></i>	$E_1(x)$	$E_1(y)$	$A_1(z)$
$x$	$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$y$	$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}$
$z$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ f & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g \\ 0 & g & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} h & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & i \end{bmatrix}$

### 5.2.5 Determinação de intensidades absolutas de dispersão Raman: detalhes experimentais

A informação extraída a partir dos desvios de Raman e do comportamento ressonante em unidades arbitrárias, pode ser suficiente para avaliar consistentemente os resultados experimentais. Contudo, quando se pretende comparar a teoria e a experiência é necessário determinar valores absolutos da intensidade de dispersão Raman. No caso dos sólidos a determinação experimental da intensidade absoluta de Raman é uma tarefa bastante delicada.

Geralmente em vez da intensidade de dispersão Raman, utiliza-se a eficiência de dispersão Raman,  $S$  [19]. Esta quantidade representa a razão entre a potência dispersa,  $P_s$  e a potência incidente,  $P_i$  por unidade de comprimento  $L$ , definido por  $L = \frac{A}{V}$ , onde  $A$  representa a área iluminada do cristal e  $V$  o volume do cristal.

Na prática, a potência dispersa,  $P_s$  é proporcional à área da banda espectral,  $A_f^{spectral}$  do fonão por intervalo de tempo de integração ( $\Delta t$ ),

$$P_s \propto \frac{A_f^{spectral}}{\Delta t}. \quad (5.30)$$

O comprimento de dispersão,  $L$  pode estar limitado pelas características absorventes do sólido, sobretudo quando se trabalha em condições de ressonância. Neste caso é comum trabalhar-se em geometria de retrodispersão. Há também a considerar as perdas por reflexão na interface e na incidência externa e interna do feixe incidente e disperso, respectivamente. Então o que é medido experimentalmente corresponde à eficiência efectiva de dispersão Raman,  $S^*$  dada por [8]

$$S^* = S \frac{(1 - e^{-(S + \alpha_i + \alpha_s)L})}{(S + \alpha_i + \alpha_s)} (1 - R_i)(1 - R_s)L, \quad (5.31)$$

onde  $\alpha_i$  e  $\alpha_s$  são os coeficientes de absorção do material para a luz incidente ( $i$ ) e dispersa ( $s$ ) e  $R_i$  e  $R_s$  os respectivos coeficientes de reflexão.

A luz dispersa é colectada num ângulo sólido externo, ( $\Theta_e$ ), o qual depende da abertura numérica das lentes colectoras do espectrómetro. Conhecendo-se este ângulo e tendo em conta a refacção na interface é possível determinar o ângulo sólido interno ( $\Theta_i$ ). No caso em que o índice de refacção da amostra é tal que a aproximação a pequenos ângulos é válida, pode-se considerar um factor de correcção adicional a  $S^*$ ,

$$\frac{\Theta_s}{\Theta_{ar}} = \frac{n_{ar}}{n_s}, \quad (5.32)$$

em que  $n_{ar}$  e  $n_s$  são os índices de refacção do ar e da amostra, à frequência do feixe disperso.

Como a determinação da eficiência de dispersão absoluta necessita que as características de todos os componentes ópticos do dispositivo experimental sejam tidos em consideração, usa-se geralmente o método de comparação com um padrão, cuja eficiência de dispersão seja conhecida para o valor de energia de excitação e na geometria de dispersão com que se está a trabalhar. Este método pode ser aplicado, substituindo a amostra pelo padrão, deslocando lateralmente a amostra [20] ou então depositando um filme do padrão transparente [21], por exemplo  $\text{CaF}_2$  [22], sobre a amostra. Neste último



caso as fontes de erro são minimizadas uma vez que se detecta simultaneamente o sinal da amostra e do padrão sem mudar a configuração óptica.

Na tabela 5.II encontram-se os valores para a eficiência de dispersão de Stokes para alguns dos materiais geralmente utilizados como padrões.

Tabela 5.II - Eficiências de dispersão (Stokes) Raman.

Material	$\omega_i$ (eV)	$\frac{dS}{d\Omega}$ ( $10^{-5} \text{ sr}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )	Geometria de dispersão $\hat{e}_i ; \hat{e}_s$	Frequência de Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )
C(diamante) [8]	2.41	$6.5 \pm 0.8$	[100]; [010]	1332
CaF <sub>2</sub> [22]	2.41	$0.084 \pm 0.04$	[1 $\bar{1}$ 0]; [1 $\bar{1}$ 0]	322
SrF <sub>2</sub> [22]	2.41	$0.14 \pm 0.03$	[1 $\bar{1}$ 0]; [1 $\bar{1}$ 0]	285
BaF <sub>2</sub> [22]	2.41	$0.28 \pm 0.05$	[1 $\bar{1}$ 0]; [1 $\bar{1}$ 0]	240

A medição de eficiências absolutas de Raman nos nitretos é praticamente inexistente na literatura. Conhece-se o trabalho de I. Loa *et al* [23] que efectuou medidas de eficiências absolutas da dispersão Raman de primeira ordem, em amostras de GaN com simetria cúbica e hexagonal. Estes autores propõem um método experimental para ultrapassar as fontes de erro resultantes do processo comparativo entre a amostra (filme fino) com um padrão (cristalino em volume). Este consiste em obter a intensidade de excitação de um laser e a eficiência do sistema óptico para diferentes distância relativas ao ponto de focagem do feixe (ver figura 5.6).

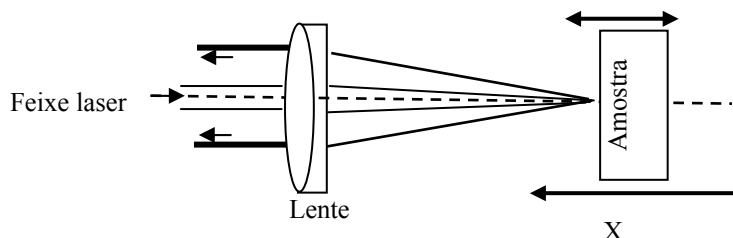


Figura 5.6 - Diagrama de aquisição do espectro de Raman em configuração de retrodispersão fazendo deslocar a amostra ao longo numa direcção paralela ao eixo cristalográfico principal. *Adaptado de* [23].

Para isso foi usada uma amostra bastante fina (400 nm) de ZnSe crescido em GaAs, cuja intensidade de dispersão Raman é bastante elevada [22]. A medida experimental da característica de excitação e eficiência do sistema óptico é quantificada calculando a intensidade integrada da banda do fonão para cada posição,  $x_0$ , da amostra de ZnSe/GaAs, determinando-se assim o designado perfil característico,  $C_0(x_0)$ . Uma vez integrado sobre a espessura,  $d$ , da amostra que se pretende investigar, é então possível estabelecer um modelo numérico para o perfil da dispersão Raman em profundidade,  $C_s(x_0)$  dado por

$$C_s(x_0) = \int_0^d R_s C_0 \left( x_0 + \frac{x}{n} \right) dx, \quad (5.33)$$

onde  $n$  é o índice de refração da amostra e  $R_s$  é a eficiência relativa de dispersão. Note-se que a parcela,  $\frac{x}{n}$  resulta de se considerar a refração na interface plana. Este modelo é então comparado com o perfil em profundidade obtido experimentalmente para a amostra. O procedimento é aplicado quer à amostra em estudo quer à amostra padrão, de modo que as eficiências relativas da dispersão Raman são determinadas sem partir de pressupostos relativos à propagação do feixe laser e às características ópticas do espectrómetro.

No caso em que  $C_0(x_0)$  é dado por uma soma de funções *Gaussianas*,

$$C_0(y) = \sum_i \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\left[ \frac{(y-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2} \right]}, \quad (5.34)$$

com  $y = x_0 + \frac{x}{n}$ , o integral da equação (5.33) toma a seguinte forma

$$C_s(x_0) = \sum_i R_s n A_i \sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}} [erf(z) - erf(z_0)] \quad (5.35a)$$

com

$$z_0 = \frac{(x_0 - x_{ci})}{\sqrt{2}\sigma_i} \text{ e } z = \frac{d + n(x_0 - x_{ci})}{\sqrt{2}n\sigma_i}. \quad (5.35b)$$

Na equação anterior  $erf$  representa a função de erro definida como [24]

$$erf(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^z e^{-t^2} dt. \quad (5.35c)$$

A aplicação deste modelo é bastante interessante pela sua simplicidade, contudo pressupõe que as amostras em análise, tenham uma espessura e um sinal suficientemente elevados, para que seja praticável obter sinal de Raman em função do deslocamento da amostra para um conjunto suficiente de posições, que permitam a quantificação do parâmetro  $R_s$  através do perfil de  $C_s(x_0)$  em profundidade, o que foi impossível de concretizar no caso das amostras que se estudaram neste trabalho. Consequentemente, na discussão dos resultados experimentais a intensidade da dispersão Raman não é utilizada para comparar diferentes amostras.

### 5.3 Bibliografia

- 1 C. V. Raman, *Nature* 121, 619 (1928).
- 2 E. Bursntein e A. Pinczuk, em *The physics of Opto-Electronic Materials*, editado por Walter A. Albers, Jr., Plenum Press (1971) p. 33.
- 3 P. Y. Yu e M. Cardona, em *Fundamentals of Semiconductors*, 1ª ed., Springer-Verlag Berlin, New York (1996).
- 4 A. Pinczuk e E. Bursntein, em *Light Scattering in Solids I*, editado por M. Cardona, 2ª ed., Topics in Appl. Phys., vol. 8, Springer-Verlag, New York (1983) p. 23.
- 5 P. Brüesch, em *Phonons: Theory and Experiments II*, editado por Peter Fulde, 65 Springer Series in Solid State Sciences, Springer-Verlag, New York (1986).
- 6 R. Loudon, *Adv. Phys.* 13, 423, (1964).
- 7 J. D. Jackson, em *Classical Electrodynamics*, 2ª ed., Wiley, New York (1984).
- 8 M. Cardona e G. Güntherodt, em *Light Scattering in Solids II*, editado por M. Cardona e G. Güntherodt, 2ª ed., Topics in Appl. Phys., vol. 50, Springer-Verlag New York (1982).
- 9 W. Pötz e P. Vogl, *Phys. Rev. B.* 24, 2025 (1981).
- 10 C. A. Arguello, D. L. Rousseau e S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* 181, 1351 (1969).
- 11 G. P. Srivastava, em *The Physics of Phonons*, A. Hilger, New York (1990).
- 12 José Menéndez e M. Cardona, *Phys. Rev. B.* 31, 3696 (1985).
- 13 R. Martin e L. M. Falicov, em *Light Scattering in Solids I*, editado por M. Cardona, 2ªed., Topics in Appl. Phys., vol. 8, Springer-Verlag Berlin, New York (1983) p.80.

- 14 R. S. Berg e P. Y. Yu, Phys Rev. B. 35, 2205 (1987).
- 15 J. F. Nye, em *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1979) p.74.
- 16 G. Turrel, em *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, New York (1972).
- 17 T. C. Damen, S. P. S Porto e B. Tell, Phys. Rev. 142, 570 (1966).
- 18 W. Richter, em *Springer Tracts in Modern Physics* 78, 121 (1976).
- 19 R. Loudon, Proc. Roy. Soc. A. 275, 218 (1963).
- 20 M. Grimsditch, M. Cardona, J. M. Calleja e F. Meseguer, J. Raman Spectr. 10, 77 (1981).
- 21 M. D. Levenson e N. Bloembergen, Phys. Rev. B. 10, 4447 (1974).
- 22 J. M. Calleja, H. Vogt e M. Cardona, Phil. Mag. A. 45, 239 (1982).
- 23 I. Loa, S. Gronemeyer, C. Thomsen, O. Ambacher, D. Schikora e D. J. As, J. Raman Spectrosc. 29, 291 (1998).
- 24 C. Harper, em *Analytic Methods in physics*, 1ª ed., Wiley-VCH, Berlin (1999).

## Capítulo 6 Os fonões num cristal uniaxial com a estrutura da wurtzite

### 6.1 Introdução

Neste capítulo tem-se como objectivo introduzir os aspectos teóricos fundamentais sobre os fonões num cristal uniaxial com a estrutura da wurtzite que são necessários à interpretação do trabalho experimental realizado em amostras da liga ternária de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  com este tipo de estrutura. Assim, começa-se por apresentar as características dos fonões nos binários (GaN e InN) de base à formação da liga.

Dentro do contexto da teoria do potencial linear de deformação explica-se como a presença de tensões influencia a frequência de cada fonão, consoante a respectiva simetria. Tendo em atenção que o objecto de estudo deste trabalho é um material crescido epitaxialmente, particularizou-se para o caso de uma tensão biaxial, no plano de crescimento (plano basal).

Finalmente, e de forma sucinta, aborda-se o comportamento dos fonões neste tipo de cristais, segundo diferentes modelos teóricos de dinâmica de rede.

### 6.2 Simetria dos fonões num cristal pertencente ao grupo espacial

$C_{6v}^4 (\mathbf{P6}_3mc)$

De acordo com a análise do factor de grupo (ver apêndice A), a teoria de grupos prevê que os fonões acústicos e ópticos, pertencentes ao centro de zona de Brillouin ( $\Gamma$ ) de um cristal do grupo  $C_{6v}^4$ , sejam descritos pela seguinte representação irreduzível [1]

$$\Gamma = \Gamma_{opt} + \Gamma_{ac} = (1A_1 + 2B_2 + 1E_1 + 2E_2) + (1A_1 + 1E_1). \quad (6.1)$$

Um conjunto de fonões com simetria  $E_1$  e  $A_1$  é acústico e corresponde a translações uniformes. Todos os outros são ópticos, o fonão não polar  $E_2$  é activo em Raman,  $A_1$  e  $E_1$  são simultaneamente activos em Raman e infravermelho. Um fonão poder ser

simultaneamente activo em Raman e infravermelho quando o cristal não tem centro de inversão. O fonão de simetria  $B_2$  é inactivo em infravermelho e em Raman, e diz-se *mudo*. Os ramos de simetria  $E_1$  e  $E_2$  são duplamente degenerados.

Os deslocamentos atômicos dos seis modos ópticos de vibração estão representados na figura 6.1. Os modos ópticos  $A_1$  e  $B_1$  correspondem a deslocamentos atômicos paralelos ao eixo  $c$ , enquanto que aos de simetria  $E_1$  e  $E_2$  estão associados deslocamentos atômicos perpendiculares ao eixo  $c$  [2].

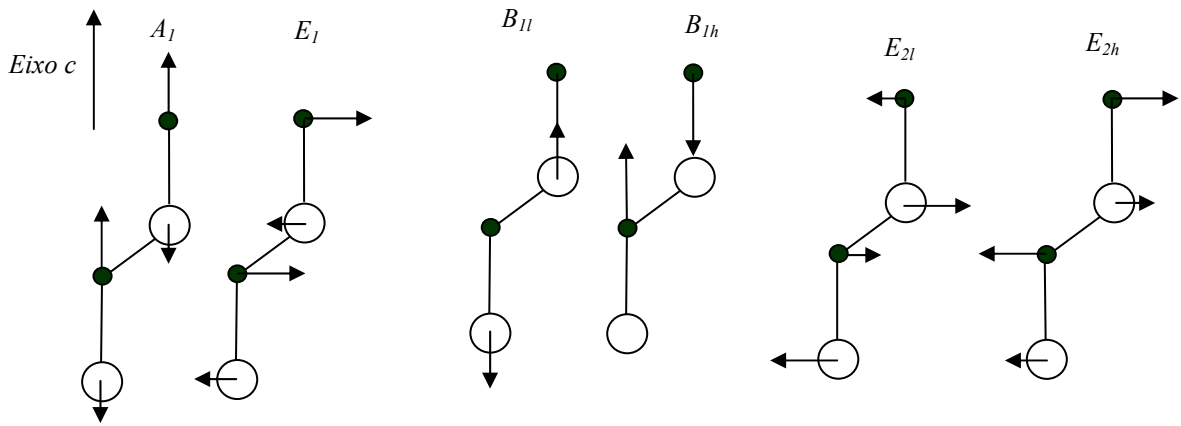


Figura 6.1 - Representação dos vectores próprios dos fonões ópticos do centro de zona ( $\Gamma$ ) na célula unitária.  $B_{1l}$  ( $E_{2l}$ ) e  $B_{1h}$  ( $E_{2h}$ ), são os fonões de baixa ( $l$ ) e alta frequência ( $h$ ), respectivamente [2].

### 6.2.1 A dispersão angular dos modos polares

Quando um fonão óptico é simultaneamente activo em infravermelho e Raman, tem duas componentes, uma transversal e outra longitudinal. O campo eléctrico macroscópico associado à sua componente longitudinal traduz-se num aumento da força relacionada com o fonão longitudinal, e consequentemente a frequência deste aumenta relativamente à transversal. A consequência deste efeito na constante dieléctrica estática ( $\epsilon_0$ ) do cristal é dada pela relação de Lyddane–Sachs–Teller [3]

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty \left( \frac{\Omega_{LO}}{\Omega_{TO}} \right)^2, \quad (6.2)$$

onde  $\Omega_{LO}$  e  $\Omega_{TO}$  correspondem, respectivamente, às frequências longitudinal e transversal e  $\varepsilon_\infty$  é a constante dieléctrica no limite das altas frequências.

No caso de cristais cúbicos a separação longitudinal-transversal ( $LO-TO$ ) é elevada e têm-se dois fonões, um transversal e outro longitudinal. No caso dos cristais uniaxiais, que são os que interessa discutir em detalhe, a situação é mais complexa, pois torna-se necessário considerar dois tipos de forças: as forças electrostáticas de longo alcance, responsáveis pela separação ( $LO-TO$ ), e as forças inter-atómicas de curto alcance, cujas constantes de força são anisotrópicas, responsáveis pelo desdobramento  $E_I-A_I$ , e que obrigam a que os fonões obedeçam às regras de selecção impostas pela teoria de grupos. Consequentemente, é indispensável reescrever as relações de *Lyddane-Sachs-Teller*, considerando a polarização do fonão, relativa ao eixo óptico do cristal, (eixo  $c$  na wurtzite). Assim, obtêm-se duas expressões independentes, uma na direcção *ordinária*, na qual o fonão está polarizado num plano perpendicular ( $\perp$ ) ao eixo óptico e outra, a direcção *extraordinária*, na qual o fonão está polarizado paralelamente ( $\parallel$ ) ao eixo óptico [4],

$$\varepsilon_0^\perp = \varepsilon_\infty^\perp \left( \frac{\Omega_{LO}^\perp}{\Omega_{TO}^\perp} \right)^2 \quad (6.3a)$$

e

$$\varepsilon_0^\parallel = \varepsilon_\infty^\parallel \left( \frac{\Omega_{LO}^\parallel}{\Omega_{TO}^\parallel} \right)^2. \quad (6.3b)$$

Se a direcção de propagação de um fonão é segundo a direcção dos eixos cartesianos  $x$ ,  $y$  ou  $z$  (com  $z$  coincidente com o eixo óptico principal), apenas os fonões transversais ou longitudinais, puros, correspondentes a uma simetria bem definida, serão observados por dispersão Raman. Na tabela 6.I listam-se, para cada simetria, os tipos de fonões que podem ser observados, tendo em conta a respectiva polarização e direcção de propagação.

Tabela 6.I - Classificação dos fonões polares  $A_1$  e  $E_1$  quanto ao carácter  $TO$  e  $LO$  para diferentes estados de polarização e propagação [5]. Fonão polarizado num plano perpendicular ( $\perp$ ) e paralelo ( $\parallel$ ) ao eixo óptico.

		<i>Direcção de polarização do fonão</i>		
		$(E_1)$	$(E_1)$	$(A_1)$
<i>Direcção de propagação do fonão</i>	$xx$	$LO\perp$	$TO\perp$	$TO\parallel$
	$yy$	$TO\perp$	$LO\perp$	$TO\parallel$
	$zz$	$TO\perp$	$TO\perp$	$LO\parallel$

Nos cristais com a estrutura da wurtzite como o GaN, InN e respectiva liga, as forças electrostáticas dominam sobre as interacções anisotrópicas de curto alcance, pelo que o desdobramento  $LO-TO$  é superior ao desdobramento  $E_1-A_1$ , relativo à simetria dos fonões, ou seja

$$\left| \Omega_{LO}^{\parallel} - \Omega_{TO}^{\parallel} \right| \text{ e } \left| \Omega_{LO}^{\perp} - \Omega_{TO}^{\perp} \right| \gg \left| \Omega_{LO}^{\parallel} - \Omega_{LO}^{\perp} \right| \text{ e } \left| \Omega_{TO}^{\parallel} - \Omega_{TO}^{\perp} \right|. \quad (6.4)$$

Na tabela 6.II compara-se o desdobramento  $LO-TO$  e  $A_1-E_1$  observado para os binários GaN e InN, que estão na base da liga de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Tabela 6.II – Comparação entre as frequências dos modos, relativas ao desdobramento  $LO-TO$  e  $E_1-A_1$  dos binários de base da liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

	$A_1(LO)-A_1(TO)$	$E_1(LO)-E_1(TO)$	$E_1(LO)-A_1(LO)$	$E_1(TO)-A_1(TO)$
<i>GaN</i> [6]	$202 \text{ cm}^{-1}$	$182 \text{ cm}^{-1}$	$7 \text{ cm}^{-1}$	$21 \text{ cm}^{-1}$
<i>InN</i> [7]	$139 \text{ cm}^{-1}$	$121 \text{ cm}^{-1}$	$14 \text{ cm}^{-1}$	$32 \text{ cm}^{-1}$

Na figura 6.2 comparam-se as curvas de dispersão angular para o caso do GaN e do InN, tendo em conta as expressões (3a) e (3b). Nelas se incluem dados experimentais



obtidos na literatura para o GaN [8]. No caso do InN hexagonal a observação experimental dos modos activos em Raman é relativamente recente [9-13], sem que até ao momento se investigasse o efeito da dispersão angular nos modos polares do InN. Este estudo necessita que as amostras tenham uma densidade baixa de portadores livres ( $n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) para que o espectro de fonões permita identificar sem ambiguidade as frequências intrínsecas dos fonões polares. Note-se que nos semicondutores polares pode haver acoplamento das oscilações do plasma de portadores livres com os fonões longitudinais via o campo macroscópico que lhe está associado [14, 15], dando origem a modos acoplados *fonão LO-plasmão*.

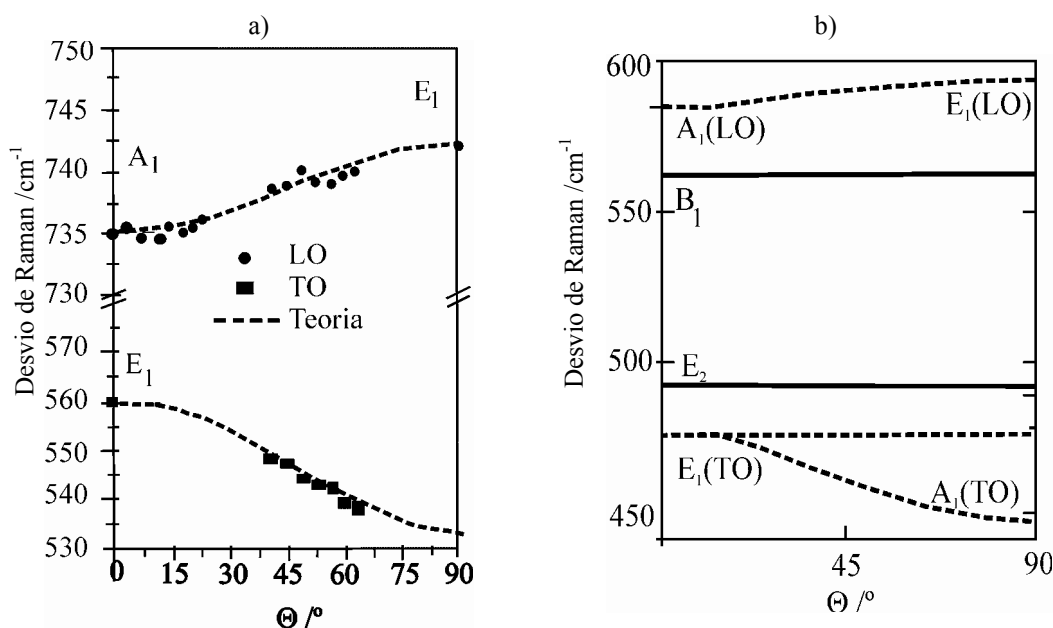


Figura 6.2 - Dispersão angular dos modos  $A_1$  e  $E_1$  no a) GaN e b) InN para diferentes ângulos de propagação em relação ao eixo óptico  $c$ . Adaptado de [8].

Nos primeiros trabalhos de investigação do espectro de fonões do InN a maioria das amostras não intencionalmente dopadas continha uma densidade residual elevada de portadores livres ( $n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) [9, 10, 13, 16]. Consequentemente, tornava-se crucial obter amostras com uma densidade de portadores controlada e sem deterioração da qualidade cristalina, para que a influência dos efeitos estruturais, do estado de tensão interna e relativos à densidade residual de portadores livres, na frequência e na largura do espectro dos fonões polares  $LO$ , pudessem ser separados. Num artigo de revisão sobre o InN [17], pode-se verificar que existe alguma dispersão nos valores experimentais publicados para as frequências dos fonões do InN hexagonal, em particular nos modos  $E_1$  e  $A_1$ . A dependência da densidade de portadores livres na interacção das oscilações do plasma com os fonões  $LO$  no InN é ainda uma questão em aberto. T. Inushima *et al* [7], usando espectroscopia

Raman e reflectividade no infravermelho estudaram o efeito do acoplamento *fonão LO-plasmão* em amostras de InN com elevada qualidade cristalina, dopadas e não dopadas intencionalmente com silício (Si) ( $1.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3} < n < 1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ), na tentativa de esclarecer algumas das interpretações dadas aos resultados experimentais até então publicados. A reflectividade no infravermelho revelou que o modo do fonão  $E_I(LO)$  tem um acoplamento linear com as oscilações do plasma de portadores livres, contudo o fonão  $A_I(LO)$  mostrou-se pouco sensível à variação da densidade de portadores. No caso do fonão  $E_I$  os valores determinados,  $E_I(TO) = 479 \text{ cm}^{-1}$  e  $E_I(LO) = 600 \text{ cm}^{-1}$  são ligeiramente superiores aos publicados por Davidov *et al* [10]. No entanto para o fonão  $A_I$ , Inushima *et al* [7] propõe  $A_I(TO) = 447 \text{ cm}^{-1}$  e  $A_I(LO) = 586 \text{ cm}^{-1}$ , os quais coincidem com os observados experimentalmente por Davidov *et al* [10].

### 6.2.2 O efeito das tensões

O estudo do efeito das tensões residuais geralmente presentes nas estruturas crescidas em camadas é fundamental. Por exemplo a existência destas numa estrutura de um díodo laser pode alterar a estrutura de bandas electrónicas na região da camada opticamente activa, afectando o ganho do laser [18]. Vários factores podem contribuir para a existência de tensões na rede cristalina: em primeiro lugar a diferença entre as constantes de rede e os coeficientes de expansão térmica entre a camada depositada e o substrato, que conduzem à existência de tensões uni e biaxiais no plano de crescimento; a estrutura cristalina pode ainda sofrer distorções na vizinhança de defeitos nativos ou por incorporação de impurezas, que no caso de estarem distribuídos uniformemente induzem uma tensão tridimensional, como por exemplo a pressão hidrostática.

O efeito das tensões sobre os fonões no centro da zona de Brillouin,  $\Gamma$ , num cristal com a estrutura WZ foi estudado no sulfeto de cádmio (CdS) [19], no contexto da teoria do potencial de deformação linear. Dentro desta teoria o potencial de perturbação é dado por

$$H = \sum H_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad i, j = x, y, z, \quad (6.5)$$

onde  $\varepsilon_{ij}$  são as componentes do tensor de deformação e  $H_{ij}$  são os potenciais de deformação. Ambos os  $\{\varepsilon_{ij}\}$  e  $\{H_{ij}\}$  são tensores simétricos de segunda ordem.

As componentes de  $\{H_{ij}\}$  podem-se agrupar evidenciando a relação entre combinações das componentes do tensor  $\{H_{ij}\}$  e as funções de base do grupo pontual  $C_{6v}$ , e neste caso a equação (6.5) toma a forma

$$H = \left[ \frac{1}{2} (H_{xx} + H_{yy}) (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + H_{zz} \varepsilon_{zz} \right] + 2 \left[ (H_{yz} \varepsilon_{yz}) + (-H_{zx}) (-\varepsilon_{zx}) \right] + \frac{1}{2} \left[ (H_{xx} - H_{yy}) (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) + (-2H_{xy}) (-2\varepsilon_{xy}) \right] \quad (6.6)$$

Recorrendo à análise da tabela das funções de base das representações irredutíveis do grupo  $C_{6v}$  indicadas na tabela 6.III, é possível verificar que  $(H_{xx} + H_{yy})$  e  $H_{zz}$  se transformam segundo  $A_1$ ,  $H_{yz}$  e  $-H_{zx}$  com  $E_1$  e finalmente  $(H_{xx} - H_{yy})$  e  $-2H_{xy}$  de acordo com  $E_2$ .

Tabela 6.III - Funções de base das representações irredutíveis do grupo pontual  $C_{6v}$  [19].

Representação Irredutível		Funções de base		
$A_1$	$Z$	$f_0 = X^2 + Y^2$	$Z^2$	$f'_0 = f^2_\alpha + f^2_\beta$
	$Y$	$YZ$		
$E_1$	$-X$	$-ZX$		
		$f_\alpha = X^2 - Y^2$		$f'_\alpha = f^2_\alpha - f^2_\beta$
$E_2$		$f_\beta = -2XY$		$f'_\beta = -2f_\alpha f_\beta$

Assim, por aplicação de uma tensão,  $\sigma$ , a energia do estado com simetria  $A_1$  sofre um variação dada por

$$\Delta E_{A_1} = \frac{1}{2} \left\langle A_1 \left| (H_{xx} + H_{yy}) \right| A_1 \right\rangle (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + \left\langle A_1 \left| H_{zz} \right| A_1 \right\rangle \varepsilon_{zz} \quad (6.7)$$

Utilizando as constantes,  $a_{A_1}$  e  $b_{A_1}$  denominadas de *potenciais de deformação*, a expressão anterior transforma-se em

$$\Delta E_{A_1} = a_{A_1} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + b_{A_1} \varepsilon_{zz} \quad (6.8)$$

No caso geral em que se aplica uma tensão aos modos duplamente degenerados  $E_1$  e  $E_2$  (ver detalhes em [19]), têm-se três potenciais de deformação e a variação de energia é, respectivamente,

$$\Delta E_{E_1} = a_{E_1} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + b_{E_1} \varepsilon_{zz} \pm c_{E_1} [(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2 + 4\varepsilon_{xy}] \quad (6.9a)$$

e

$$\Delta E_{E_2} = a_{E_2} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + b_{E_2} \varepsilon_{zz} \pm c_{E_2} [(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2 + 4\varepsilon_{xy}]. \quad (6.9b)$$

Dentro do regime elástico e de acordo com a lei de *Hook* [20], num cristal com a estrutura da wurtzite, as componentes do tensor de deformação,  $\varepsilon_{ij}$ , relacionam-se com as componentes do tensor das tensões,  $\sigma_{ij}$ , segundo

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix}. \quad (6.10)$$

Feitas as respectivas transformações obtém-se a variação da energia dos modos

$$\Delta E_{A_1} = a'_{A_1} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + b'_{A_1} \sigma_{zz}, \quad (6.11a)$$

$$\Delta E_{E_1} = a'_{E_1} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + b'_{E_1} \sigma_{zz} \pm c'_{E_1} [(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + 4\sigma_{xy}], \quad (6.11b)$$

$$\Delta E_{E_2} = a'_{E_2} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + b'_{E_2} \sigma_{zz} \pm c'_{E_2} [(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + 4\sigma_{xy}], \quad (6.11c)$$

em que

$$a'_i = a_i(S_{11} + S_{12}) + b_i S_{13}; \quad b'_i = 2a_i S_{13} + b_i S_{33}; \quad c'_i |S_{11} - S_{12}|, \quad (6.12)$$

com  $i=A_1, E_1$  e  $E_2$ . Os termos  $S_{ij}$  representam os módulos de elasticidade.

Tal como a maioria das ligas dos nitretos dos elementos do grupo III, o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , e em particular as amostra estudadas neste trabalho, não crescem directamente sobre o substrato, mas sobre uma camada intermédia de GaN, que ao acomodar as tensões permite aumentar a qualidade cristalina do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [21]. A camada intermédia de GaN funciona então como um substrato virtual de GaN relaxado sobre o qual o filme vai ser crescido.

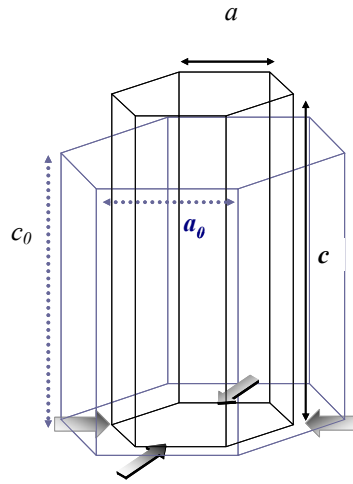


Figura 6.3 - A deformação da estrutura hexagonal sob acção de uma tensão biaxial, que actua no plano basal do filme epitaxial [23].

Considerando a diferença entre as constantes de rede do GaN e do InN [22], produzem-se no plano basal, perpendicular ao eixo  $c$  ( $//z$ ), tensões de compressão que conduzem à distorção (alongamento) da célula unitária (ver figura 6.3) ao longo da direcção de crescimento. Esta deformação biaxial, ocorrendo sem alteração do grupo espacial de simetria, é também descrita por um tensor de deformação diagonal. A expressão (6.10) que relaciona as componentes do tensor de deformação com o tensor das tensões simplifica-se para

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (6.13)$$

As componentes de deformação no plano basal ( $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$ ) e na direcção paralela ao eixo  $c$  ( $\varepsilon_{zz}$ ) definem-se como [21]

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (6.14a)$$

e

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0}, \quad (6.14b)$$

onde  $a_0$  e  $a$  ( $c_0$  e  $c$ ) representam, respectivamente, as constantes de rede na situação relaxada e sob tensão.

Como  $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xy} = 0$  e  $\sigma_{zz} = 0$ , pode-se então escrever uma expressão para a variação da frequência dos fonões, no caso duma tensão biaxial, como

$$\Delta E_i = 2a_i \varepsilon_{xx} + b_i \varepsilon_{zz}, \text{ com } i=A_1, E_1 \text{ e } E_2. \quad (6.15)$$

### 6.3 Os fonões nas soluções sólidas ternárias (cristais mistos ternários)

#### 6.3.1 Classificação dos cristais mistos segundo o comportamento da respectiva dinâmica de rede

O comportamento dos fonões ópticos nos cristais mistos obtidos a partir da substituição aleatória da espécie  $A$  pela espécie  $B$  na matriz cristalina hospedeira  $AC$ ,

quando a concentração de  $B$  varia de 0 a 1, é geralmente classificado em duas classes fundamentais [24].

Classe I: comportamento a um modo. Neste caso o cristal da liga tem apenas um conjunto de frequências, as quais variam linearmente com a composição,  $x$ , entre as frequências dos binários  $AC$  e  $BC$ , enquanto as constantes de força dos modos de vibração se mantêm praticamente constantes;

Classe II: comportamento a dois modos. Nesta classe, para cada composição observam-se dois conjuntos de fonões, energeticamente separados, cujas frequências ocorrem muito próximas das dos binários  $AC$  e  $BC$ , respectivamente. Se a perturbação resultante da substituição de um átomo da rede pela impureza for suficientemente forte (devido à diferença nas massas atômicas e/ou nas constantes de força de ligação) pode acontecer que os estados vibracionais da impureza ocorram fora das bandas dos fonões do cristal, produzindo modos locais, que não se propagam através do cristal. Quando estes surgem dentro do *hiato* de frequências dos fonões do cristal *puro* são designados de *modos de hiato*. No caso de um cristal cúbico, por exemplo  $ZnS_xSe_{1-x}$  [25] uma pequena quantidade de  $x$ , conduz à formação de um modo local degenerado com a frequência  $\Omega_l$ . Contudo à medida que a composição aumenta, a degenerescência é levantada, e a frequência  $\Omega_l$  desdobra-se na componente transversal e longitudinal. Quando  $x = 1$  estas componentes transformam-se nos fonões do binário puro  $BC$ .

Interessa realçar que, tendo por base a classificação anterior, é possível encontrar-se a designação de *comportamento misto*. Esta refere-se à situação em que a partir de uma dada composição o comportamento passa de um modo a dois modos. Além disso, num cristal misto os fonões com simetrias diferentes podem ter comportamentos distintos entre si.

Diferentes modelos teóricos têm sido desenvolvidos e aperfeiçoados, no sentido de prever o comportamento da dinâmica de rede nos cristais mistos. D. W. Talyor [24] apresenta uma análise geral dos modelos teóricos desenvolvidos até meados dos anos oitenta, discutindo as virtudes e as limitações destes em comparação com os resultados experimentais, obtidos para uma vasta gama de cristais mistos com simetria cúbica.

O modelo designado de *iso-deslocamento elementar aleatório*, do inglês *random element isodisplacement* (REI), introduzido por Y. S. Chen *et al* [26], considera que num cristal puro, todos os átomos da mesma espécie vibram como unidades rígidas. Isto significa que todas as células unitárias vibram em fase em  $\vec{q} = 0$ . Este modelo considera uma *quasi-célula* unitária contendo uma unidade de  $B_xA_{1-x}C$ . Esta aproximação reflecte o facto das medidas de difracção de raios X realizadas na maioria dos cristais mistos indicarem a existência de uma única célula unitária, em toda a gama de composições. Outra aproximação do modelo REI é o carácter aleatório, o qual sugere que cada átomo

está sujeito a uma força resultante, aplicada pela média estatística dos seus vizinhos próximos. Esta contribuição depende da composição,  $x$ .

Originalmente o modelo REI não incluía a contribuição explícita das forças de Coulomb. Estas viriam a ser consideradas por Chang e Mitra [27] que introduziram um campo eléctrico macroscópico para gerar o desdobramento ( $LO$ - $TO$ ). Esta versão do modelo ficou conhecida por modelo de *iso-deslocamento elementar aleatório modificado* (MREI).

Um critério simples para prever qual o tipo de comportamento dos fonões num cristal misto resulta da análise do grau de sobreposição das bandas dos fonões ópticos dos compostos binários de partida. Ainda que possam ocorrer excepções, a largura da banda óptica é geralmente considerada como igual à diferença,  $(\omega_{LO}-\omega_{TO})$  [24]. Assim, uma sobreposição elevada sugere o comportamento a um modo, dado que nenhuma frequência do cristal misto deve ocorrer na gama de frequências onde nenhum dos cristais puros apresenta modos de vibração.

Segundo o modelo MREI os fonões do centro de zona num cristal misto terão comportamento a dois modos, quando a massa do átomo substituído,  $B$ , é inferior à massa reduzida, do composto constituído pelos outros dois elementos,  $AC$ , ou seja  $M_B < \mu_{AC}$ , onde  $\mu$  é a massa reduzida dada por

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_C}. \quad (6.16)$$

Tendo por base este critério, prever-se-ia o comportamento a um modo para todos os fonões  $LO$  e  $TO$  das ligas dos nitretos dos elementos do grupo III, uma vez que a massa atómica do azoto é muito inferior às massa atómicas do alumínio, gálio e índio. Contudo, os resultados experimentais têm mostrado que a aplicação deste critério só em parte tem sido verificada experimentalmente. Veja-se, por exemplo, o caso da liga ternária  $Al_xGa_{1-x}N$ , para a qual existe um extenso conjunto de trabalhos experimentais realizados em espectroscopia Raman [8, 28, 29] e em elipsometria (IRE) [30]. U. Haboeck *et al* [8] observou o comportamento a dois modos para o caso do  $A_1(TO)$ , ao passo que as medidas obtidas para o  $A_1(LO)$  confirmaram o comportamento a um modo, anteriormente observado por Cros *et al* [31] em toda a gama de composições. Também Davidov *et al* [29] utilizando um vasto conjunto de amostras de  $Al_xGa_{1-x}N$ , crescidas em substratos de safira e de silício (111), verificou que ambos os fonões longitudinais de simetria  $A_1$  e  $E_1$  tendem para o comportamento a um modo, enquanto os modos transversais dos fonões com a mesma simetria, e os fonões não polares  $E_2$ , tinham o comportamento a dois modos.



O critério de *Chang e Mitra* [27] implica necessariamente a existência de modos de *hiato*, pelo que não distingue o comportamento a um modo do comportamento a dois modos, no caso particular em que o modo da impureza é ressonante com a banda óptica do cristal *AC*, no regime diluído. O método mais adequado ao cálculo das frequências dos modos locais utiliza as funções de *Green* [24]. O cálculo destas funções para o caso tridimensional (3D) foi desenvolvido por *Kleinert* [32]. Nesta aproximação os modos de *hiato* não surgem automaticamente, pelo que se torna possível distinguir a situação particular do comportamento a dois modos anteriormente referido (II'). Na figura 6.4 apresenta-se o diagrama de fases obtido para os cristais mistos com coordenação tetraédrica, onde se distingue o comportamento do tipo I, II e II', através da representação do parâmetro  $\beta = M_B/M_C$  em função de  $\varepsilon = 1 - M_A/M_B$ .

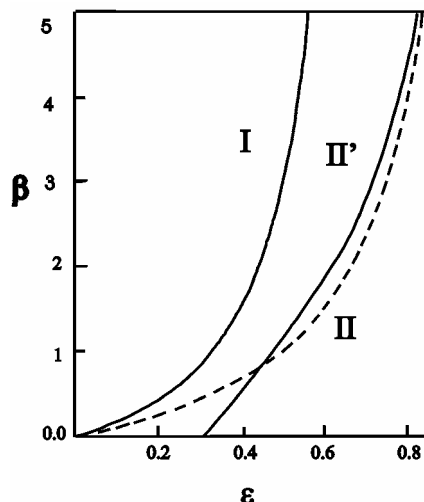


Figura 6.4 - Diagrama de fases onde, segundo o modelo de Kleinert [32], se distinguem as três regiões correspondentes aos comportamentos I, II e II' dos fonões num cristal misto. A linha a tracejado corresponde à previsão segundo o MREI [27].

Uma versão generalizada do MREI [33] foi recentemente aplicada ao estudo da dinâmica de rede das ligas ternárias dos III-N com simetria cúbica (ZB) e hexagonal (WZ). Estas soluções apresentam aspectos estruturais comuns, nomeadamente:

- i) a subrede *AB*, contendo dois tipos de átomos aleatoriamente distribuídos, é estruturalmente próxima do cristal “virtual” e obedece aproximadamente à lei de Vegard [34];
- ii) a subrede do N é ligeiramente distorcida, de modo a que distância interatómica entre vizinhos próximos (NN) varia muito pouco com a composição.

O modelo MREI generalizado considera que o cristal misto  $B_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $B = \text{Al}, \text{In}$ ) representa uma solução sólida ternária ideal, que mantém a mesma estrutura cristalina dos binários *AN* e *BN*, e ainda que a estrutura tetraédrica em torno de cada átomo é aproximadamente conservada. Este requisito é mais respeitado no caso da substituição do

gálio pelo o alumínio, dada a proximidade dos respectivos raios covalentes:  $r_c(\text{Al}) = 116$  pm;  $r_c(\text{Ga}) = 126$  pm, do que na situação em que o gálio é substituído pelo índio ( $r_c = 144$  pm).

As previsões teóricas obtidas pelo MREI generalizado, em particular para o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  hexagonal, serão comparadas com os resultados experimentais obtidos no decurso deste trabalho de investigação. Consequentemente, interessa aqui descrever os principais parâmetros nele envolvidos.

Num material com coordenação tetraédrica as forças elásticas de curto alcance são caracterizadas pelas constantes de força de *Keating* [35],  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\sigma$ . As interações atómicas com o primeiro e segundo vizinhos próximos, são caracterizadas pela constante de força central, (estiramento simétrico da ligação química), constante de força não central  $\beta$  (deformação angular da ligação química) e uma constante de força estiramento-estiramento,  $\sigma$ . As constantes de força  $\beta$  e  $\sigma$  traduzem respectivamente a variação no ângulo e comprimento da ligação (ver figura 6.5).

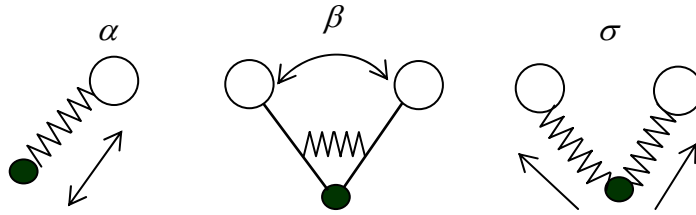


Figura 6.5 - Representação esquemática das constantes de força elásticas de curto alcance consideradas no modelo MREI generalizado [33].

A constante de força de *Coulomb*,  $\hat{f}$ , relativa às forças electrostáticas que acompanham os deslocamentos atômicos num cristal polar, é definida por

$$\hat{f} = \frac{4\pi e^*}{V_c}, \quad (6.17)$$

onde  $V_c$  corresponde ao volume da célula unitária e  $e^*$  a *carga dinâmica efectiva* [36]. A aplicação do modelo dinâmico aos fonões do centro de zona,  $\Gamma$ , para os binários  $\text{AN}$  e  $\text{BN}$ , relaciona a frequência dos fonões com os parâmetros,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$  e  $\hat{f}$  segundo

$$\Omega_{LO}^2(\Gamma) = \frac{1}{\mu} \left[ 4(\alpha + \beta - \sigma) + \frac{2\hat{f}}{3} \right] \quad (6.18)$$

e

$$\Omega_{TO}^2(\Gamma) = \frac{1}{\mu} \left[ 4(\alpha + \beta - \sigma) - \frac{\hat{f}}{3} \right]. \quad (6.19)$$

Na tabela 6.IV indicam-se os valores obtidos para estes parâmetros determinados para um sistema cúbico. A consistência destes foi obtida avaliando a sensibilidade do modelo de dinâmica de rede ao efeito de dispersão dos fonões polares nos nitretos com estrutura da wurtzite. O efeito de anisotropia foi introduzido substituindo  $\alpha(\hat{f})$  por um tensor com dois elementos diagonais independentes,  $\alpha_{\perp}(e^{*\perp})$  e  $\alpha_{\parallel}(e^{*\parallel})$ , respectivamente.

Quando aplicado às ligas, os parâmetros usados para o estudo dos binários AN e BN foram interpolados para uma dada composição. Note-se que os cálculos pressupõem cristais mistos relaxados, ou seja sem qualquer tensão residual interna. No caso particular do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  o modelo prevê o comportamento a um modo para os fonões  $E_2$ ,  $E_1(TO)$ ,  $A_1(TO)$ ,  $E_1(LO)$  e  $A_1(LO)$ . Note-se que, para determinadas composições a proximidade entre as frequências dos fonões  $E_2$  e  $E_1(TO)$  torna difícil identificar correctamente a simetria dos fonões observados nos espectros de Raman, sobretudo quando estes apresentam uma largura a meia altura elevada.

Tabela 6.IV - Parâmetros obtidos no modelo dinâmico de rede [33].

	$\alpha$ (Nm <sup>-1</sup> )	$\beta$ (Nm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (Nm <sup>-1</sup> )	$\hat{f}$ (Nm <sup>-1</sup> )
GaN	72.89	1.247	8.139	163.859
InN	51.346	-1.247	3.753	103.36

### 6.3.2 Discussão da forma espectral dos fonões nos cristais mistos

Num cristal misto do tipo  $B_xA_{1-x}C$  são, em princípio, esperados dois tipos de espectros de Raman:

i) linhas espectrais relativamente estreitas, cujo máximo ocorre para frequências características do cristal misto (dependendo do tipo de comportamento do respectivo fonão com a fracção molar  $x$ ;

ii) componentes espectrais com uma largura elevada, induzidas pelo efeito substitucional aleatório de uma espécie química da rede do cristal hospedeiro por uma outra, isoelectrónica com a primeira.

O comportamento da forma espectral das componentes Raman em função da composição é um dos aspectos fundamentais na investigação da dinâmica de rede dos cristais mistos. Contudo a interpretação dos mecanismos microscópicos que estão na origem desta assimetria não é consensual, e vários modelos têm sido aplicados na avaliação da assimetria e na sua relação com os aspectos estruturais das amostras. No caso particular do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , como se terá oportunidade de discutir ao longo deste trabalho, o factor composição pode não ser o único factor de quantificação da assimetria, porquanto há ainda que considerar o estado de relaxação da amostra ao longo da direcção de crescimento.

Assumindo-se que o processo de dispersão Raman, num semiconductor, é governado pela interacção *electrão-fonão*, então qualquer perturbação no subsistema de fonões e/ou de electrões tem consequências no espectro de Raman observado.

Na dispersão de Raman de primeira ordem, heterogeneidades tais como impurezas, defeitos pontuais e lineares, campos de superfície e penetração finita da luz, conduzem à relaxação da regra de selecção relativa à conservação do momento, prevista num cristal ideal, pois se os fonões e/ou electrões sofrerem dispersão num defeito, deixam de ter associado um vector de onda bem definido. Consequentemente, todos os fonões da zona de Brillouin podem ser activados. Tais efeitos, podem, por exemplo, envolver fonões cujo vector de onda é muito superior aos que geralmente estão associados à dispersão de *Fröhlich* [37]. Este tipo de dispersão é usualmente designado de dispersão de Raman de primeira ordem activada por desordem (DAFORS) [38]. Existem diversos modelos para interpretar a DAFORS, alguns dos quais interessa destacar.

#### i) *Modelo de correlação espacial (SCM).*

A primeira abordagem consiste num modelo desenvolvido para o caso dos espectros de Raman do silício amorfo [39]. Este assenta no pressuposto de que apenas o subsistema de fonões era perturbado pela desordem, e por conseguinte o subsistema electrónico continuava a ser caracterizado por uma função de onda plana, com um único vector de onda. É também assumido que, o comprimento de coerência dos modos normais de vibração do material é pequeno quando comparado ( $\leq 400 \text{ \AA}$ ) com o comprimento de onda da luz. Em resultado, a função de correlação espacial,  $R(\vec{r}, j)$ , relativa às flutuações

locais da função dieléctrica,  $\varepsilon(\vec{r}, j)$ , que reflecte essencialmente a correlação espacial dos deslocamentos atómicos dos modos normais de vibração, é localizada. Este modelo, conhecido por modelo de correlação espacial (SCM), viria a ser desenvolvido por H. Richter *et al* para interpretar as variações na posição e na forma do espectro de Raman de microcristalites, supostamente de Si [40, 41].

As diferenças encontradas na aplicação deste modelo residem, sobretudo, no tipo de função de correlação espacial utilizada. A função de distribuição *gaussiana* é a mais usada para representar as contribuições dos diferentes modos de vibração na intensidade de dispersão Raman [42]. A intensidade de Raman,  $I(\Omega)$ , relativa à frequência  $\Omega$ , pode ser escrita como

$$I(\Omega) \propto \int \exp\left(\frac{-q^2 l^2}{4}\right) \frac{d^3 q}{[\Omega - \Omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2}, \quad (6.20)$$

onde o momento do cristal  $\vec{q}$  se exprime em unidades do vector da rede recíproca do cristal  $\vec{G} = (G_x, G_y, G_z)$ ,  $\Omega(q)$  é a função de dispersão de fonões,  $\Gamma_0$  é a largura a meia altura intrínseca do fonão no centro de zona e  $l$  o comprimento de correlação espacial.

Um aspecto muitas vezes criticado neste modelo está relacionado com o facto deste utilizar a função de dispersão de fonões  $\Omega(q)$  e simultaneamente considerar que é o subsistema de fonões que é perturbado pela desordem.

ii) *Modelo de Kawamura-Tsu-Esaki (KTE).*

Kawamura *et al* [43] propuseram um outro modelo, considerando que a desordem atómica aleatória num cristal misto afecta a dispersão de Raman, uma vez que a flutuação aleatória do campo cristalino perturba as funções de onda electrónicas. No que respeita aos fonões, a rede cristalina é considerada como praticamente *perfeita*. Segundo esta hipótese as funções de onda electrónicas deixam de corresponder a funções de onda planas de um único vector de onda, e passam a envolver uma soma de *Fourier* numa gama de vectores de onda [38] dada por

$$\Phi_k^L(\vec{R}) = \int g_k(\vec{k} - \vec{k}') e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}}. \quad (6.21)$$

Na equação (6.21),  $\vec{k}$  designa o vector de onda da função de onda electrónica não perturbada e  $g(\vec{k}')$  é a transformada de *Fourier* da função de onda electrónica perturbada  $\Phi_k^L(\vec{R})$ . A consequência da expressão (6.21) reside na circunstância das transições electrónicas poderem ocorrer sem que haja conservação do momento, permitindo que estados electrónicos, antes interditos, passem a participar na dispersão Raman.

### iii) *Processos de ordem superior*

Podem ainda ocorrer processos de ordem superior mediados por defeitos, como por exemplo a dispersão elástica de um electrão ou um buraco por um defeito seguida da dispersão por um fonão. Como a dispersão elástica ocorre com a transferência de momento para o defeito, todos os fonões pertencentes a toda a zona de Brillouin podem participar na dispersão de Raman de primeira ordem. Apesar deste mecanismo prever que a forma espectral da DAFORS descreva a densidade de estados de fonões, a eventualidade de, em condições de ressonância, poderem ser favorecidos apenas fonões com certos vectores de onda que satisfazem as condições de ressonância dupla [38], conduz geralmente a uma distorção da forma espectral que é prevista pelos modelos de SCM e KTE.

Há ainda a considerar processos dependentes da temperatura, tais como os efeitos não harmónicos [44], relativos a processos de atenuação devidos à dispersão de fonões por electrões e defeitos, que produzem também um desvio do máximo de frequência e uma largura finita  $\Gamma(T)$ , associada à atenuação da vibração, dependente da temperatura  $T$ .

### iv) *Outros mecanismos*

#### Dispersão de Raman pelos modos acoplados do tipo *fonão LO-plasmão*

Uma outra razão que pode também trazer modificações na secção eficaz de dispersão Raman é a introdução de dopantes no seio da matriz de um semiconductor polar. Além de favorecerem processos de dispersão dependentes do vector de onda  $\vec{q}$ , a interacção entre os fonões longitudinais da rede e o plasma de portadores livres, devido ao campo eléctrico produzido por ambos, origina modos acoplados, cujo carácter é um misto de fonão e plasmão [45]. A dispersão de Raman a partir de modos acoplados do tipo *fonão LO-plasmão* pode ocorrer através de modulação da polarizabilidade óptica pelos deslocamentos atómicos (*potencial de deformação*, pelo campo eléctrico longitudinal-dispersão *electro-óptica*) e ainda por dispersão devida à flutuação da densidade de carga dos portadores livres [15]. A intensidade de dispersão Raman por *potencial de deformação* e *electro-óptica* é dada por

$$I_R(\Omega) \propto \left( \frac{d\alpha}{dE} \right)^2 (n_\Omega + 1) A \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (6.22)$$

$$A = 1 + 2C \frac{\Omega_{TO}^2}{\Delta} \left[ \omega_p^2 \gamma \left( \Omega_{TO}^2 - \Omega^2 \right) - \Omega^2 \Gamma \left( \Omega^2 + \gamma^2 \right) \right] + C^2 \left( \frac{\Omega_{TO}^4}{\Delta \left( \Omega_{LO}^2 - \Omega_{TO}^2 \right)} \right) \times \left\{ \omega_p^2 \left[ \gamma \left( \Omega_{LO}^2 - \Omega_{TO}^2 \right) + \Gamma \left( \omega_p^2 - 2\Omega^2 \right) \right] + \Omega^2 \Gamma \left( \Omega^2 + \gamma^2 \right) \right\} \quad (6.23)$$

com  $\Omega = (\omega_i - \omega_s)$  e

$$\Delta = \omega_p^2 \gamma \left[ \left( \Omega_{TO}^2 - \Omega^2 \right)^2 + (\Omega \Gamma)^2 \right] + \Omega^2 \Gamma \left( \Omega_{TO}^2 - \Omega_{LO}^2 \right) \left( \Omega^2 + \gamma^2 \right). \quad (6.24)$$

Na equação (6.23)  $C$  é o designado Coeficiente de *Faust-Henry* [46] que representa a razão entre a dispersão dos fonões longitudinais ( $LO$ ) e transversais ( $TO$ ) num cristal não dopado,

$$\frac{I_{LO}}{I_{TO}} = \left( \frac{\omega_i - \Omega_{LO}}{\omega_i - \Omega_{TO}} \right)^4 \times \frac{\Omega_{TO}}{\Omega_{LO}} \left( 1 + \frac{\Omega_{TO}^2 - \Omega_{LO}^2}{C \Omega_{TO}^2} \right)^2. \quad (6.25)$$

Na presença de um plasma de portadores livres a constante dielétrica  $\varepsilon$  é dada por

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left( 1 + \frac{\Omega_{LO}^2 - \Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \Omega^2 - i\Omega\eta} - \frac{\omega_p^2}{\Omega(\Omega + i\gamma)} \right), \quad (6.26)$$

com  $\omega_p^2 = \left( \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty m^*} \right)$  onde  $\omega_p$  é a frequência do plasma,  $n$  a densidade de portadores,  $m^*$  a massa efectiva dos portadores e  $\gamma$  e  $\eta$  correspondem, respectivamente, às constantes de amortecimento do plasmão e do fonão.

A sensibilidade da forma do espectro de Raman, dos modos acoplados, à variação na densidade de portadores é um dos métodos usado para determinar a densidade de portadores livres e a mobilidade, em amostras dopadas de diversos semicondutores.

Interacção do tipo *Fano*.

Um outro tipo de interacção, originalmente discutida por *Fano* como o acoplamento entre um estado discreto de um fonão a um estado electrónico, pertencente a um contínuo de estados electrónicos, permitiu, em certos casos, reproduzir a forma espectral dos fonões *LO* observados em materiais não polares [15], onde não se verificam mecanismos de dispersão do tipo *Fröhlich* ou acoplamento *plasmão-fonão LO*.

A interacção do tipo estado *discreto-contínuo* de estados electrónicos, produz um perfil de *Fano* na intensidade de dispersão Raman dado por

$$I(\omega) \propto \frac{(Q + \zeta)^2}{1 + \zeta^2}, \quad (6.27)$$

onde  $\zeta = \frac{(\Omega - \Omega_0)}{\Delta}$ ,  $\Delta$  é o parâmetro de alargamento e  $Q$  é o factor de assimetria.

A extensão deste tipo de interpretação, nomeadamente considerar que o alargamento assimétrico dos fonões *LO* é resultado do decaimento não harmónico do fonão *LO* num contínuo de estados de fonões, o qual segue um perfil do *tipo Fano*, foi por exemplo utilizada para justificar a forma espectral dos fonões *LO*, nas ligas  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  [47].

No capítulo sete, far-se-á o estudo da assimetria do fonão  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , comparando os resultados obtidos utilizando o modelo SCM e o modelo de interacção estado *discreto-contínuo* de estados.

**6.4 Bibliografia**

- 1 M. Cardona e G. Güntherodt, em *Light Scattering in Solids II*, editado por M. Cardona e G. Güntherodt, 2ª ed., Topics in Appl. Phys., vol. 50, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1982).
- 2 J. M. Zhang, T. Ruf, M. Cardona, O. Ambacher, M. Stutzman, J.-M. Wagner e F. Bechstedt, Phys. Rev. B. 56, 14399 (1997).
- 3 C. Kittel, em *Introduction to Solid State Physics*, 7ª ed. John Wiley & Sons, Inc., New York (1996).
- 4 R. Loudon, Advan. Phys. 13, 423 (1964).
- 5 C. A. Arguello, D. L. Rousseau e S. P. S. Porto, Phys. Rev. 181, 1351 (1969).



- 6 V. Y. Davidov, E. Y. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorosdsky e R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B.* 58, 12899 (1998).
- 7 T. Inushima, M. Higashiwaki e T. Matsui, *Phys. Rev. B.* 68, 235204 (2003).
- 8 U. Haboeck, H. Sigle, A. Hoffman e C. Thomsen, *Phys. Stat. Sol. (c)* 0, 1710 (2003).
- 9 T. Inushima, T. Shiraishi e V. Y. Davidov, *Sol. Stat. Commun.* 110, 491 (1999).
- 10 V. Y. Davidov, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. D. Petrikov, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin e S. V. Ivanov, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3297 (1999).
- 11 J. S. Dyck, K. Kim, S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, K. Kash e J. C. Angus, *Sol. Stat. Commun.* 114, 355 (2000).
- 12 F. Agulló-Rueda, E. E. Mendez, B. Bojarczuk e S. Guha, *Sol. Stat. Commun.* 1145, 19 (2000).
- 13 J. Aderhold, V. Y. Davidov, F. Fedler, H. Klausning, D. Mistele, T. Rotter, O. Semchinova, J. Stemmer e J. Graul, *J. Cryst. Growth* 222, 701 (2001).
- 14 B. B. Varga, *Phys. Rev.* 137, A1896 (1965).
- 15 M. V. Klein, em *Light Scattering in Solids I*, editado por M. Cardona, 2ª ed., Topics in Appl. Phys., vol. 8, Springer-Verlag, New York (1983).
- 16 A. Kasic, M. Schubert, Y. Saito, Y. Nanishi e G. Wagner, *Phys. Rev. B.*, 65, 115206 (2002).
- 17 A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto e Akio Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 94, 2779 (2003).
- 18 M. Suzuki e T. Uenoyama, *J. Appl. Phys.* 80, 6868 (1996).
- 19 R. J. Briggs e A. K. Rambas, *Phys. Rev. B.* 13, 5518 (1976).
- 20 J. F. Nye, em *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- 21 S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan e R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys.* 87, 965 (2000) (*e referências incluídas*).
- 22 A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* 82, 2833 (1997).
- 23 M. Shuster, P. O. Gervais, B. Jobst, W. Hösler, R. Averbeck, H. Riechert, A. Iberl e R. Stömmmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, A56 (1998).
- 24 D. W. Talyor, em *Optical Properties of Mixed Crystals-Modern Problems in Condensed Matter Science*, vol. 23, editado por R. J. Elliott e I. P. Ipatova, North-Holland, Oxford (1988) p.38.
- 25 O. Brafman, I. F. Chang, G. Lengyel, S. S. mitra e Jr. E. Carnall, *Phys. Rev. Lett.* 159, 1120 (1967).
- 26 Y. S. Chen, W. Shockley e G. L. Person, *Phys. Rev.* 151, 648 (1966).
- 27 I. F. Chang e S. S. Mitra, *Phys. Rev.* 172, 924 (1968).
- 28 F. Demangeot, J. Grenen, J. Frandon, A. M. Renucci, O. Briot, S. Clur e R. L. Aulombard, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2674 (1998).

- 29 Y. V. Davidov, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, A. E. Nikolaev, W. L. Lundin, A. S. Usikov, A. A. Klochikhin, J. Aderhold, J. Graul, O. Semchinova e H. Harima, *Phys. Rev. B.* 65, 125203 (2002).
- 30 A. Kasic, em *Phonons, free-carrier properties, and electronic interband transitions of Binary, ternary, and quaternary group-III nitride layers measured by spectroscopic ellipsometry*, Tese de Doutorado, Universidade de Leipzig, Shaker Verlag, Aachen (2003).
- 31 A. Cros, H. Angerer, O. Ambacher, R. Höpler, T. Metzger e M. Stutzmann, *Sol. Stat. Commun.* 104, 35, (1997).
- 32 P. Kleinert, *Phys. Stat. Sol. (b)* 118, 283 (1983).
- 33 H. Grille, Ch. Schnittler e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B.* 61, 6091 (2000).
- 34 L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- 35 G. P. Srivastava, em *The Physics of Phonons*, editado por Adam Hilger, New York (1990).
- 36 M. Born e K. Huang, em *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1954).
- 37 R. M. Martin, *Phys. Rev. B.* 10, 2620 (1974).
- 38 R. S. Berg e P.Y. Yu, *Phys. Rev. B.* 35, 2205 (1987).
- 39 R. Shuker e R. W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.* 25, 222 (1970).
- 40 H. Richter, *Sol. Stat. Commun.* 39, 625 (1981).
- 41 I. H. Campbell e P.M. Fauchet, *Sol. Stat. Commun.* 58, 739 (1986).
- 42 P. Parayantal e F. H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.*, 20, 1822 (1984).
- 43 H. Kawamura, R. Tsu e L. Esaki, *Phys. Rev. B.* 29, 1397 (1972).
- 44 B. Jusserand e J. Sapriel, *Phys. Rev. B.* 24, 7194 (1981).
- 45 G. Irmer, V. V. Toporov, B. H. Bairamov e J. Monecke, *Phys. Stat. Sol. (b)* 119, 595 (1983).
- 46 W. L. Faust e C. H. Henry, *Phys. Rev. Lett.* 17, 1265 (1966).
- 47 D. J. Olego, P. M. Racciah e J. P. Faurie, *Phys. Rev. B.* 33, 3819 (1986).

## **Capítulo 7      Estudos de dinâmica de rede em camadas epitaxiais de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ combinando técnicas de caracterização óptica e estrutural**

### **7.1      Introdução**

A espectroscopia de Raman é uma técnica padrão de caracterização óptica, que tem sido usada na análise de filmes, estruturas múltiplas e interfaces semicondutoras. A vantagem desta técnica reside sobretudo no facto de não ser destrutiva e de não exigir uma preparação especial das amostras, tais como a redução de espessura e o polimento. Actualmente, a microscopia Raman possibilita uma resolução lateral da ordem de  $\sim 1 \mu\text{m}$  ou inferior, a qual é determinada pela divergência do feixe do laser até incidir na superfície da amostra.

No caso da dispersão de Raman por fonões, a eficiência é mais elevada em materiais iónicos do que em covalentes, uma vez que naqueles os electrões estão menos localizados. Deste ponto de vista, os nitretos são razoavelmente eficientes para estudar por via desta técnica porque as suas ligações químicas são parcialmente iónicas. Além disso, são materiais suficientemente resistentes à irradiação com o feixe laser, garantindo a estabilidade estrutural e térmica necessária à realização destes estudos.

Na última década, esta técnica tem sido bastante utilizada no estudo dos materiais III-N com simetria hexagonal, nomeadamente do GaN, AlN, InN e respectivas ligas [1]. Esta análise tem permitido identificar diferentes fases, determinar a composição de ligas, inferir quanto à orientação cristalográfica, avaliar o estado de tensão interna e a qualidade cristalina da amostra. No caso da liga de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , os estudos por espectroscopia Raman têm conduzido a uma grande dispersão de resultados e de interpretações, relacionadas com a heterogeneidade das amostras que, para uma dada concentração de índio, possam ter crescido acima da espessura crítica [2]. A existência de gradientes de composição e/ou de campos de tensão residual interna em amostras deste material e a sua influência nas propriedades ópticas, foi amplamente investigada no âmbito de um outro trabalho doutoramento [3], que decorreu em paralelo com o trabalho que aqui se apresenta.

Os estudos anteriores sobre os fonões desta liga negligenciavam completamente a contribuição dos campos de tensão residual interna, na discussão e interpretação dos resultados experimentais. A assimetria geralmente observada na forma espectral dos

fonões  $E_2$  e  $A_1(LO)$  era interpretada como sendo devida a uma distribuição de frequências de vibração devido à existência de heterogeneidades composicionais [4, 7]. Também a excitação selectiva de regiões com diferentes composições era apontada como o factor determinante para justificar a dependência dos espectros de Raman com a energia de excitação [8, 9].

O contributo deste trabalho de investigação está precisamente na integração de ambos os factores, gradientes de composição e/ou de tensão ao longo da direcção de crescimento, para encontrar uma interpretação coerente dos resultados experimentais observados neste material usando a espectroscopia Raman. Numa primeira fase, foi correlacionada toda a informação obtida a partir da caracterização estrutural, da absorção óptica, da emissão e excitação da luminescência. Finalmente, foi feito o ataque químico para investigar directamente como evoluía o espectro de Raman ao longo da direcção de crescimento, em amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  que cresceram acima da espessura crítica.

## 7.2 Detalhes experimentais

Os estudos por espectroscopia Raman foram fundamentalmente realizados no Laboratório de Física de Estado Sólido da Universidade Paul Sabatier-Toulouse. Dada a natureza das amostras envolvidas neste estudo, as experiências envolveram energias de excitação na gama espectral do ultravioleta-visível.

Na região do ultravioleta foi utilizado um espectrómetro Dilor, equipado com um laser de Árgon, facultando, entre outros, os comprimentos de onda a 351 nm e 334 nm. Este sistema dispõe de detectores de silício, e funciona em configuração macro-Raman. A resolução espectral conseguida experimentalmente neste sistema é cerca de  $0.25 \text{ cm}^{-1}$ . Apesar de ser possível utilizar uma geometria a  $90^\circ$ , neste estudo operou-se apenas em geometria de retrodispersão. Todas as experiências decorreram à temperatura ambiente.

Na região do visível dispôs-se de outro sistema Dilor XY (figura 7.1) onde foi possível trabalhar em macro e micro-Raman, mas também em retrodispersão. Este equipamento é composto por um pré-monocromador duplo, por um monocromador e um sistema de detecção multicanal CCD. Dispõe de três redes de difracção, 1800 linhas/mm, 600 linhas/mm e 150 linhas/mm. A optimização da largura das fendas permite resolver linhas espectrais com uma separação inferior a  $0.25 \text{ cm}^{-1}$ . As objectivas utilizadas na configuração de micro-Raman têm uma distância focal bastante pequena, consequentemente o ângulo de abertura dos feixes incidente e disperso deixa de ser desprezável [10]. Isto conduz a uma maior imprecisão na geometria experimental comparativamente à configuração em macro-Raman. No entanto, no caso de sinais extremamente fracos, a eficácia na colecção da luz dispersa é extraordinariamente melhorada utilizando o microscópio. O micro-Raman tem ainda a vantagem de, devido à

sua resolução espacial, permitir avaliar o grau de homogeneidade das amostras. Qualquer dos sistemas anteriormente descritos tem um polarizador rotativo, para variar o estado de polarização do feixe incidente e um analisador, elementos indispensáveis na identificação da simetria dos fonões, através das regras de selecção descritas no capítulo cinco.

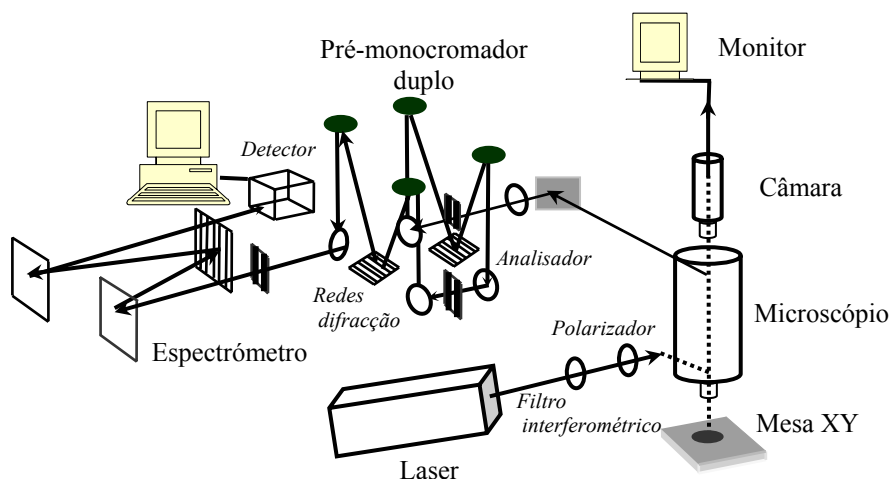


Figura 7.1 - Espectrómetro de Dispersão Raman Dilor YX.

O processo de calibração do espectrómetro é fundamental, uma vez que o zero da escala é fixado usando a linha de Rayleigh. Como a janela de aquisição depende da posição da rede de difracção, e para garantir que o deslocamento desta não introduzia erros de calibração, relacionados com efeitos cumulativos não lineares associados com o processo de varrimento espectral, o espectro do padrão e o da amostra foram adquiridos usando a mesma posição para a rede de difracção. Na região espectral do visível e para a região espectral da dispersão Raman em primeira ordem foi usada a linha a  $520\text{ cm}^{-1}$  do Si (111) [11]. Nos casos em que se optou por um varrimento automático numa dada gama espectral, para ordens de dispersão superiores à primeira, os eventuais desvios na calibração devido à alteração das janelas de aquisição foram avaliados através da posição espectral das linhas  $R_1 = 14403.2\text{ cm}^{-1}$  ( $1.78578\text{ eV}$ ) e  $R_2 = 14433.0\text{ cm}^{-1}$  ( $1.789478\text{ eV}$ ) ( $T_{amb}$ ) [12] de emissão do crómio, que existia como defeito no substrato de safira em todas as amostras analisadas, e comparadas com a respectiva posição numa amostra padrão de safira. Na região espectral do ultravioleta foi usada a linha a  $1581\text{ cm}^{-1}$  do padrão de grafite [13].

### 7.3 Estudos de polarização em espectroscopia Raman

#### 7.3.1 Identificação dos fonões do filme de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ : influência dos fonões do substrato (GaN/safira)

Num cristal misto, como o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , em princípio espera-se que coexistam dois tipos de espectros de Raman: i) bandas espectrais, relativamente estreitas, dos fonões do centro de zona do cristal misto que obedecem às habituais regras de selecção de dispersão de Raman e ii) bandas espectrais largas, activadas por desordem que estão associadas à densidade de estados dos fonões [14]. Neste caso, a contribuição dominante é dos fonões das fronteiras de zona, os quais têm associada uma maior densidade de estados. Há ainda a considerar a dependência em  $q$ , devido à interacção de *Fröhlich electrão-fonãoLO*, quando a excitação é ressonante com estados electrónicos [15].

A técnica de dispersão Raman em condições de ressonância, foi um dos métodos utilizados, para ultrapassar as dificuldades associadas ao facto da espessura da maior parte dos filmes  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  estudados ser 10 vezes inferior à da camada de GaN sobre o qual eram crescidos, e o GaN bem como o substrato de safira [16] terem fonões na mesma região espectral. A partir dos valores da energia de hiato efectivo, estimados a partir das técnicas de absorção e ou de excitação de luminescência, apresentadas no capítulo quatro, vê-se que a gama de comprimentos de onda a utilizar está dentro da região espectral do visível, ou seja numa região onde o GaN e a safira, enquanto materiais homogéneos, são transparentes. Em princípio, a influência dos fonões do substrato, é tanto mais importante quanto maior a profundidade de penetração da radiação de excitação, ou seja é tanto maior quanto maior o comprimento de onda (c.d.o.) de excitação.

A determinação da profundidade de penetração, apresentou-se desde logo como um problema de resolução difícil, pois os estudos para determinar o coeficiente de absorção no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , para diferentes valores de  $x$ , eram escassos [17, 18]. Além do mais, como se terá oportunidade de constatar, a heterogeneidade em profundidade das amostras e a existência, sobretudo na região do visível, de canais de ressonância associados à presença de defeitos dentro das energias de *hiato* do filme e também do substrato GaN/safira, afectam a profundidade de penetração estimada [17].

No capítulo cinco foram apresentados os tensores de Raman e a respectiva simetria para o caso dos fonões dos cristais com a estrutura da wurtzite. Foi ainda discutido como é que através das regras de selecção se pode prever se um dado fonão é ou não observável para uma dada geometria de dispersão. Essa informação é agora imprescindível para analisar os espectros de Raman e identificar os fonões do GaN e do próprio filme. Todavia, a discussão completa dos espectros de Raman observados experimentalmente, necessita ainda que se conheçam os tensores de Raman dos fonões da safira.

A estrutura cristalina da safira ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) é a do *corundo*, cujo grupo espacial é  $D_{3d}^6(R\bar{3}c)$  com dois grupos *moleculares* de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por célula unitária [16]. Apenas os fonões de simetria  $A_{1g}$  e  $E_g$  são activos em Raman. Estes têm associado os seguintes tensores de Raman [19]:

$$A_{1g} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}; \quad E_g = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}; \quad E_g = \begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Recordando o que se explicou no capítulo cinco, onde se concluiu que os fonões observados serão aqueles cujo tensor de Raman tem as componentes definidas pelos versores associados à polarização da radiação incidente e dispersa, ( $\hat{e}_i \hat{e}_s$ ), construiu-se a tabela 7.I. Nela se indica a simetria dos fonões do GaN e da safira, previstos pela teoria de grupos nas geometrias de dispersão estudadas (ver figura 7.2).

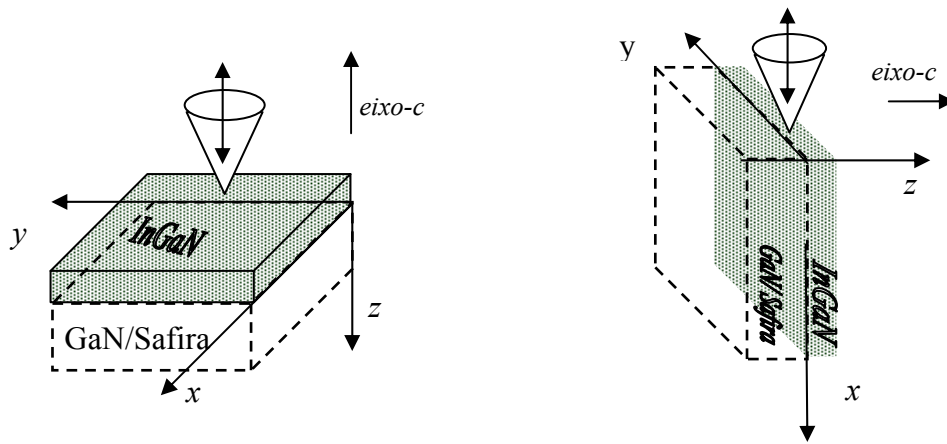


Figura 7.2 - Configuração da geometria de dispersão Raman utilizada nos estudos de polarização.

Na figura 7.3 compara-se o espectro de Raman registado para a amostra STR117 ( $x_{\text{nominal}} \sim 25\%$  e  $d_{\text{nominal}} \sim 120\text{nm}$ ) com o espectro de uma amostra de safira comercial (usada como substrato para o crescimento epitaxial de materiais), ambos adquiridos nas mesmas condições. No espectro do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -STR117 identificam-se sem ambiguidade os fonões  $A_{1g}$  da safira a  $418 \text{ cm}^{-1}$  e o  $E_{2h}$  do GaN a  $570 \text{ cm}^{-1}$ . Quando se analisa a região espectral entre  $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda espectral localizada a  $719 \text{ cm}^{-1}$  com uma largura a meia altura (FWHM) de  $\sim 44 \text{ cm}^{-1}$ , onde se distingue-se ainda uma saliência

a  $750 \text{ cm}^{-1}$ , coincidente com a frequência do modo  $E_g$  da safira. A FWHM da banda espectral a  $719 \text{ cm}^{-1}$  é muito elevada quando comparada, por exemplo com os valores geralmente observados ( $<10 \text{ cm}^{-1}$ ) para o modo  $A_1(LO)$  em amostra de GaN com boa qualidade cristalina e poderá, em primeira aproximação, corresponder à convolução do fonão  $A_1(LO)$  do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  com o da camada de GaN e ainda com um  $E_g$  da safira.

Tabela. 7.I - Modos de vibração do GaN e da safira permitidos em primeira ordem e respectivos valores de frequência.

Geometria de Dispersão $\hat{k}_i(\hat{e}_i\hat{e}_s)\hat{k}_s$	GaN		Safira [17]	
	Simetria dos fonões	Frequência / $\text{cm}^{-1}$	Simetria dos fonões	Frequência / $\text{cm}^{-1}$
$z(xx)\bar{z}$	$E_2; A_1(LO)$	$E_{2h}$ 567.6 <sup>d)</sup> 568 <sup>a)</sup> 569 <sup>b);c)</sup>	$A_{1g}, E_g$	$A_{1g}$ 418 645
$z(xy)\bar{z}$	$E_2$	$A_1(TO)$ 531.8 <sup>d)</sup> 531 <sup>a);c)</sup> 533 <sup>b)</sup>	$E_g$	378
$x(zz)\bar{x}$	$E_2, A_1(TO)$	$A_1(LO)$ 734 <sup>a);d)</sup> 735 <sup>c)</sup>	$A_{1g}$	432 451
$x(zy)\bar{x}$	$E_1(TO)$	$E_1(TO)$ 558.8 <sup>d)</sup> 560 <sup>a);c)</sup> 561 <sup>b)</sup>	$E_g$	$E_g$ 578 751

a) [20]; b) [21]; c) [22]; d) [23]



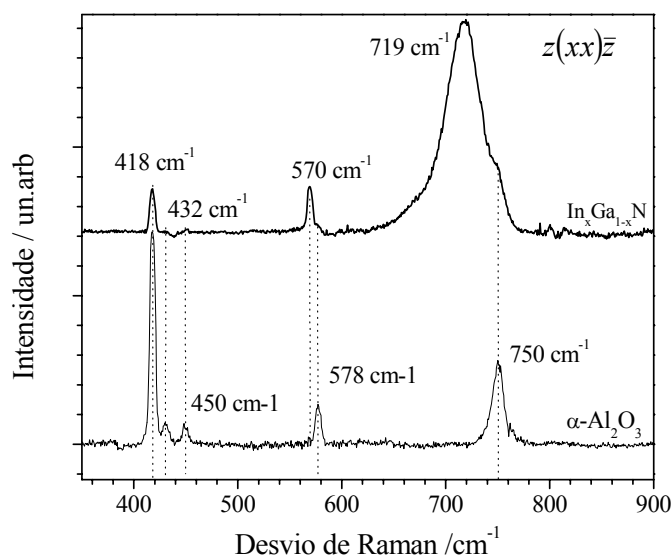


Figura 7.3 - Espectros de Micro-Raman adquirido à  $T_{amb}$  com um c.d.o. de excitação de 413.1 nm.

Como se teve oportunidade de explicar no capítulo seis, para a posição, forma e largura do espectro de Raman de um fonão podem contribuir diversos factores, estruturais e outros, cuja complexidade aumenta no caso de se estar a falar de fonões que têm associado um campo macroscópico longitudinal. Por exemplo, sabe-se que a interacção dos fonões *LO* com a densidade de portadores livres, quando a frequência do plasma se situa na gama de frequência dos fonões - *interacção fonão-plasmão*- desvia a posição do máximo da linha de Raman para frequências mais elevadas e contribui para um aumento significativo da respectiva largura e alteração da forma espectral [24 - 26]. Por exemplo no GaN, o efeito da interacção *fonão-plasmão* tem sido usado para determinar a concentração de portadores livres [27-29].

No caso da amostra a que se refere o espectro da figura 7.4 não foi possível registar um espectro em condições idênticas, onde fossem distinguíveis, nesta região espectral, apenas os fonões do GaN, pois para este comprimento de onda de excitação (413 nm) trabalhou-se na configuração de macro-Raman, para evitar uma diminuição drástica na intensidade do sinal Raman, em consequência da enorme absorção da radiação incidente e dispersa nos componentes ópticos do microscópio. A ausência desta informação impediu que fosse feita a desconvolução do espectro de Raman na região espectral 650-750  $\text{cm}^{-1}$  e assim extrair informação sobre a frequência dos fonões do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  nesta amostra.

A observação dos fonões do GaN, em certas condições de excitação, teve a vantagem de facultar a caracterização da camada de material sobre o qual o filme tinha sido crescido, como por exemplo no estudo das amostras STR-59, G783 e G787. Os espectros apresentados na figura 7.4 foram obtidos na configuração de micro-Raman focando uma área da amostra STR-59 onde não havia filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  depositado.

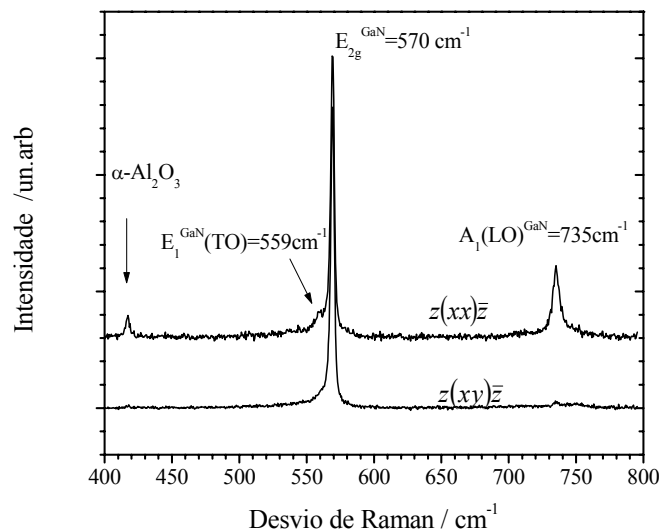


Figura 7.4 - Espectros de micro-Raman adquiridos à  $T_{amb}$  com um c.d.o. de excitação de 488 nm. focando no substrato da amostra STR59 ( $x_{RBS} \sim 25\%$ ;  $d_{RBS} \sim 190\text{nm}$ )

As geometrias de retrodispersão utilizadas permitiram evidenciar os fonões do substrato GaN/Safira. Recorrendo à tabela 7.I, é possível verificar que as regras de selecção de Raman em primeira ordem são respeitadas pelos fonões da safira e do GaN, apesar de estar a ser utilizada a configuração micro-Raman. Pode-se ainda notar que nas condições de excitação utilizadas, o fundo luminescente, tantas vezes observado em outras amostras, é praticamente inexistente, o que facilita ainda mais o processo de averiguação relativo ao cumprimento das regras de selecção. Conclui-se então que o filme foi crescido sobre um substrato com uma óptima qualidade cristalina.

Na figura 7.5 têm-se ainda os espectros das amostras, G783 e G787, onde a prospecção do substrato exigiu a mudança do comprimento de onda de excitação, a fim de se evitar o sinal de luminescência que se detectava quando era usada a linha de 488 nm. Inspeccionando os espectros da amostra G784 observam-se ainda vestígios do fonão  $A_1(LO)$  do GaN na geometria  $z(xy)\bar{z}$ , onde de acordo com as regras de selecção seria proibido. Comparativamente à amostra G787 e STR59 isto poderia significar que o substrato de GaN desta amostra não teria tão boa qualidade. No entanto, este efeito pode também ser resultado do facto de na configuração micro-Raman o ângulo de abertura dos feixes incidente e disperso conduzir a uma maior imprecisão na geometria experimental comparativamente à configuração em macro-Raman. Como se verifica uma redução bastante significativa na intensidade do fonão  $A_1(LO)$  do GaN com a alteração da geometria, pode-se dizer que nesta amostra a qualidade cristalina do GaN não é significativamente diferente das amostras STR59 e G787.

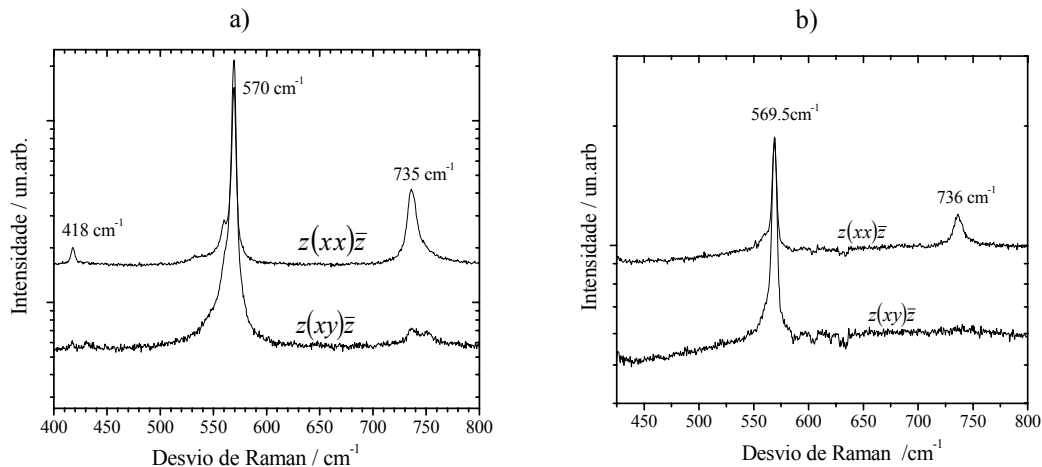


Figura 7.5 - Espectros de micro-Raman adquiridos à  $T_{amb}$  com um c.d.o. de excitação de 457.5 nm em amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pseudomorfas: a) G784 ( $x_{XRD} \sim 0.04$ ;  $d_{reflectometria \text{ in situ}} \sim 130$  nm); b) G787 ( $x_{XRD} \sim 8\%$ ;  $d_{reflectometria \text{ in situ}} \sim 130$  nm)

A existência de defeitos, quer no filme quer no substrato GaN/safira, que luminesciam quando excitados com comprimentos de onda onde supostamente a amostra, no seu todo, deveria ser transparente, inviabilizou o estudo sistemático, por espectroscopia Raman, da qualidade do substrato de todas as amostras envolvidas nesta investigação.

Nos casos em que a espessura e a qualidade das arestas das amostras o permitiu tentou-se explorar a aplicação das regras de selecção dos tensores de Raman, para diferentes geometrias de dispersão, para separar os fonões do filme dos do substrato. A ideia de base tinha como pressuposto o facto do GaN e da safira terem, em princípio, uma qualidade cristalina superior à do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e assim a intensidade dos fonões  $A_1(LO)$  e  $E_g$  ( $751 \text{ cm}^{-1}$ ) pertencentes, respectivamente, ao GaN e à safira, seria drasticamente reduzida com a alteração da geometria de dispersão, deixando apenas visível a contribuição do fonão  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , devido a uma eventual relaxação das regras de selecção. Esta ideia surgiu das observações feitas ao longo do estudo das amostras STR-59, G783 e G787, onde foi possível identificar apenas a contribuição do substrato de GaN e tirar conclusões quanto à qualidade da camada de GaN. Convém no entanto realçar que a utilização da geometria de dispersão com a incidência perpendicular ao eixo de crescimento (figura 7.2 b)) só era acessível experimentalmente em configuração de micro-Raman, o que foi um factor limitativo nos casos em que o sinal de Raman do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  só era visível quando usados comprimentos de onda de excitação inferiores a 413 nm.

Na amostra AEC53, foi possível utilizar as geometrias de dispersão ilustradas na figura 7.2, quando usado a linha de 488 nm. Os espectros registados encontram-se na figura 7.6 a). Na figura 7.6 b) têm-se os mesmos espectros depois de subtraída a linha de base. Apesar de se observar um fundo luminescente bastante intenso, são bem visíveis os fonões do GaN na região espectral entre  $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ . Dado a configuração ser micro-Raman pode-se considerar que nesta região espectral os fonões do GaN obedecem

razoavelmente às regras de selecção (ver tabela 7.I). Na região espectral de  $650\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  surge uma banda centrada a  $\sim 720\text{ cm}^{-1}$  com uma FWHM  $\sim 38\text{ cm}^{-1}$  que se sobrepõe a  $A_1(LO)$ ,  $E_1(LO)$  do GaN e ainda ao  $E_g$  da safira. É de esperar que o modo  $E_g$  da safira, respeite as regras de selecção pois a qualidade cristalina é idêntica à da safira das amostras cujos espectros de Raman se discutiram anteriormente. Mais atenção deve ser dada à possibilidade de haver participação dos fonões da camada de GaN. Se a dispersão ocorrer por via do *potencial de deformação*, o fonão  $E_1(LO)$  do GaN não é permitido em nenhuma das geometrias de dispersão utilizadas, no entanto, caso se verifiquem efeitos de ressonância com a banda de emissão amarela (YB) do GaN [30, 31], o fonão poderá ser permitido, na geometria  $x(zz)\bar{x}$  por interacção de *Fröhlich*, conforme se pode verificar pela tabela 5.I do capítulo cinco. Em todo o caso, este fonão é proibido quando a geometria é  $x(yx)\bar{x}$  e consequentemente devem-se observar alterações no espectro quando a geometria passa de  $x(zz)\bar{x}$  a  $x(yx)\bar{x}$ . Pode ainda levantar-se a hipótese de haver efeitos associados ao acoplamento do tipo *fonão LO-plasmão*, uma vez que a camada de GaN nesta amostra foi intencionalmente dopada com silício. Todavia, segundo os dados fornecidos pelos produtores das amostras, a densidade de portadores livres é cerca de  $5 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ , da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados em camadas não intencionalmente dopadas. Estudos publicados sobre o acoplamento *fonão LO-plasmão*, realizados por espectroscopia Raman em amostras de GaN dopadas com Si [28, 29], crescidas por MOVPE, mostraram que nesta gama de concentração de portadores livres não ocorria um alargamento na banda espectral da componente  $A_1(L^+)$  do fonão superior a  $10\text{ cm}^{-1}$ . Em todo o caso as componente  $A_1(L^+)$  obedecem às mesmas regras de selecção do fonão não acoplado [32].

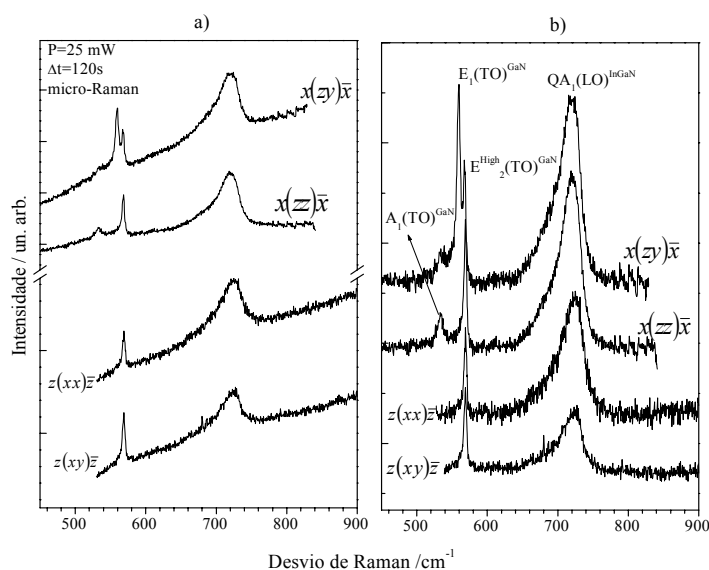


Figura 7.6 - Espectros de micro-Raman adquiridos à  $T_{amb}$  com um c.d.o. de excitação de 488nm na amostra AEC53. Segundo a informação dada pelos fornecedores esta amostra teria  $x \sim 26\%$  e  $d \sim 150$  nm.

Para estimar a redução de intensidade na banda observada a  $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ , que se designou de  $A_1(LO)(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ , quando as direcções de polarização do fotão incidente e disperso passam de paralelas a perpendiculares entre si, foi feita a normalização dos espectros ao máximo de intensidade do fonão  $E_{2h}(\text{GaN})$ , cuja intensidade não se espera ver alterada. Quando a incidência é paralela ao eixo- $c$ , a intensidade reduz-se em cerca de 54% sem que se observe alterações significativas na FWHM ( $\sim 38 \text{ cm}^{-1}$ ) e na forma da banda, o que seria de esperar caso houvesse uma contribuição importante dos fonões do GaN e da safira nesta região espectral. Na geometria com incidência perpendicular ao eixo- $c$ , a redução na intensidade é inferior a 20% e também não se registam variações na FWHM ( $\sim 38 \text{ cm}^{-1}$ ) e na forma espectral. Estes resultados sugerem que a banda de Raman a  $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída essencialmente ao  $A_1(LO)$  do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e que, nestas condições de excitação, outros factores devem contribuir para sua forma e largura.

Era de prever que na ausência de ressonância, os fonões do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  tivessem um comportamento idêntico ao GaN e assim a intensidade do fonão  $A_1(LO)$  do filme fosse mais baixa do que a do fonão  $E_2$ . Porém, independentemente da amostra em análise, este fonão nunca foi observado em nenhum dos espectros de Raman registados, quando se trabalhou na gama visível do espectro electromagnético. Tanto quanto se sabe a observação experimental de um fonão atribuído ao  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , numa região de frequências entre o  $E_{2h}$  do GaN e o  $E_{2h}$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  foi reportada apenas em amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  muito espessas ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ) [4, 6, 33].

A presença de um fundo luminescente intenso indica que o comprimento de onda de excitação utilizado deve estar próximo de um estado electrónico que é excitado a 488 nm (2.54 eV). Observando os espectros da figura 7.6 a), vê-se que a linha de base aumenta gradualmente à medida que a energia dos fotões detectados diminui (maiores valores do desvio de Raman). Quando se correlacionam estes resultados com o espectro de luminescência desta amostra (figura 7.7), conclui-se que o fundo luminescente observado no espectro de Raman corresponde à banda de emissão amarela do GaN, cujo máximo se espera a  $\sim 2.15 \text{ eV}$ , uma vez corrigida tendo em conta a diminuição da energia de hiato do GaN com a temperatura ( $\sim 100 \text{ meV}$ ) [34]. Esta emissão no espectro de Raman, excitando com a linha do laser a 488 nm, seria observável a  $\sim 3151 \text{ cm}^{-1}$ .

O aumento verificado na intensidade do modo  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  em relação ao  $E_2$  pode também ser explicado se a dispersão for ressonante - interacção de *Fröhlich*- que conduz a eficiências de dispersão mais elevadas do que a dispersão do tipo potencial de deformação, conforme se discutiu no capítulo cinco. A dar consistência a esta interpretação está mais uma vez a análise do espectro de luminescência desta amostra, que permite constatar que a energia usada na excitação da dispersão Raman está em ressonância com estados emissores pertencentes à componente assimétrica da banda de emissão do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , cuja intensidade só diminuiu significativamente abaixo de 2.5 eV. A interacção

de *Fröhlich* não explica todavia a largura e forma da banda, bem como o facto de esta não obedecer às regras de selecção, pois este fonão tem, neste tipo de dispersão, as mesmas regras de selecção das indicadas na tabela 7.I. Recorrendo às curvas de dispersão de fonões calculadas para os binários GaN [22, 23] e InN [35], verifica-se que a assimetria da banda Raman ocorre numa região espectral onde se prevê uma densidade de fonões elevada. Isto sugere a participação de fonões com  $\vec{q} \neq \vec{0}$ , que no caso de ser induzida por factores de desordem, deve acontecer em qualquer das configurações de polarização, e explicaria os resultados observados.

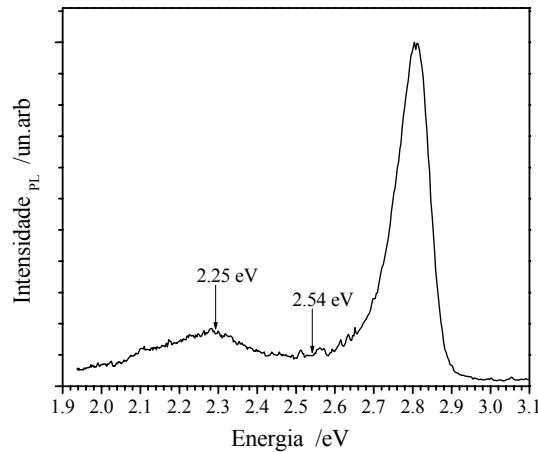


Figura 7.7 - Espectros de PL da amostra AEC53, adquiridos a 15K com um c.d.o. de excitação de 325 nm de um laser de HeCd.

Para identificar os factores de desordem presentes nesta amostra que se previram existir através dos resultados de dispersão de Raman ressonante foi feita a caracterização estrutural por RBS.

Na figura 7.8 mostra-se o espectro de RBS alinhado segundo a direcção  $\langle 0001 \rangle$  e um outro espectro registado com varrimento aleatório segundo a rotação em  $\varphi$ , e com o ângulo de incidência de  $\theta = 3^\circ$ . Neste caso os sinais do In e do Ga, relativos à camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  surgem separados, o que confere maior nível de confiança à análise do espectro. Seguindo a metodologia já descrita no capítulo três, foi calculado um valor  $\sim 16\%$  para o parâmetro  $\chi_{min}$  ao longo da direcção  $\langle 0001 \rangle$ . Este valor sugere que a qualidade cristalina da amostra ao longo desta direcção não é particularmente boa, tendo presente que os valores esperados para um cristal de elevada qualidade são  $< 2\%$  [36]. Contrariamente ao que se verifica na região espectral da camada de GaN é notória, na região do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , a diminuição no número de contagens correspondentes a canais de detecção para menores valores de energia das partículas retrodispersas. Viu-se aquando da descrição da técnica de RBS (capítulo três), que quando o sinal de RBS não segue a dependência com  $\propto 1/E^2$  isso significa que existe uma variação de composição em profundidade. Recorrendo ao programa RUMP [37] fez-se uma primeira simulação do espectro de RBS

usando o modelo de camadas, conseguindo-se um bom ajuste aos pontos experimentais quando a espessura do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  era dividida em duas camadas com composições distintas, a que se seguia uma camada de GaN de 450 nm e um substrato de safira. Para o filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  foi estimado um valor médio de  $x \sim 0.20$  na região da superfície da amostra ( $\sim 28$  nm) e de  $x \sim 0.16$  na zona do filme mais próxima da interface  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  ( $\sim 50$  nm).

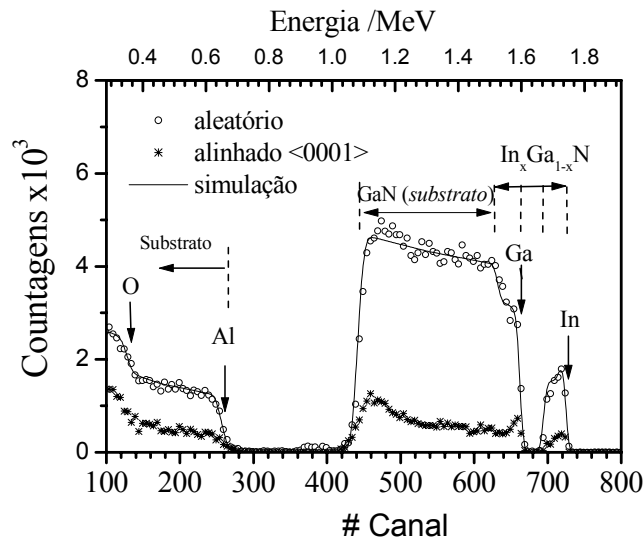


Figura 7.8 - Espectros de RBS da amostra AEC53, adquiridos com varrimento aleatório ( $\theta = 3^\circ$ ) e alinhado na direcção  $\langle 0001 \rangle$ . As setas verticais indicam a posição a as energias de dispersão dos diversos elementos químicos e as horizontais indicam a localização em profundidade.

Um estudo posterior realizado por catodoluminescência [38], mostrou que o comportamento da luminescência desta amostra podia ser interpretado considerando uma variação linear de composição, com  $x$  a diminuir em profundidade de  $\sim 0.20$  até  $\sim 0.14$ . Esta informação conduziu ao refinamento das medidas anteriores de RBS, em ordem a aumentar a resolução em profundidade, o que se fez registando um espectro de RBS para um ângulo de incidência elevado ( $\theta = 50^\circ$ ) [36]. A conjugação dos resultados experimentais foi absolutamente concordante quanto à existência, nesta amostra, de um gradiente de composição ao longo da direcção de crescimento.

Segundo as previsões teóricas, descritas no capítulo seis, à luz do modelo elástico e pelas razões então discutidas, espera-se que a frequência do fonão  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  seja sensível ao estado de tensão do filme. Assim, para investigar o estado de tensão na direcção de crescimento foi utilizada a técnica de canalização iónica (*Channeling*), que como se explicou no capítulo três, pode ser usada para medir a deformação das camadas epitaxiais, para diferentes ângulos de incidência [36, 39]. Do ponto de vista da interpretação dos resultados de Raman, mais importante do que saber o estado de tensão

médio do filme, interessava investigar se este variava em profundidade, para poder ser considerado como factor de desordem. Para isso, foi seguida a metodologia descrita em [38] de registar espectros com varrimento angular adquirindo sinal de RBS relativo a cada elemento, In e Ga, presentes no filme, utilizando janelas de integração a diferentes profundidades. A experiência foi realizada com varrimento angular no plano  $(10\bar{2}1)$  da direcção  $\langle 0001 \rangle$  para  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ . Este objectivo parecia estar comprometido à partida, pois o filme era muito fino. No entanto os resultados experimentais foram surpreendentes, conforme se pode verificar pela análise dos espectros da figura 7.9.

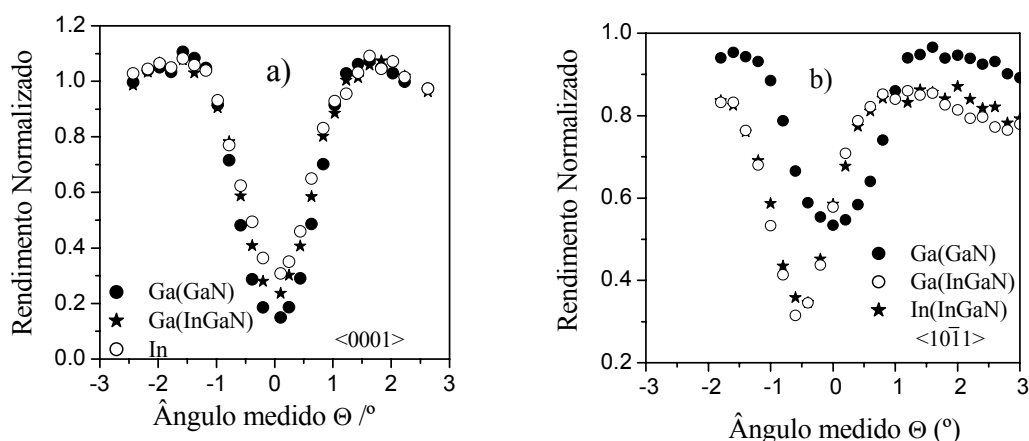


Figura 7.9 - Espectros de RBS/*Channelling* da amostra AEC53, com varrimento angular no plano  $(10\bar{2}0)$  da direcção  $\langle 0001 \rangle$  para  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ , correspondentes à camada de GaN e ao filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , adquiridos a diferentes profundidades. O ângulo  $\Phi(\text{GaN})$  foi usado como referência.

Para melhor interpretar a figura, convém recordar que o efeito de canalização guia as partículas do feixe incidente ao longo das direcções atómicas, para determinadas configurações geométricas. Assim se o feixe incidente coincidir com a direcção dos eixos cristalográficos, o número de partículas retrodispersas diminui consideravelmente, e observa-se um mínimo no rendimento. Na figura 7.9 a) é claro que ao longo da direcção  $\langle 0001 \rangle$  este mínimo ocorre para o mesmo ângulo, independentemente da proveniência do sinal dos elementos In e Ga. O mesmo não se verifica na direcção  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ . Neste caso o mínimo correspondente ao sinal do In/Ga pertencente ao filme e o do Ga vindo do GaN, acontecem a ângulos diferentes. Este desvio acontece porque a posição angular depende das constantes de rede ( $a$  e  $c$ ) do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Observa-se ainda que o desvio não é constante ao longo da direcção de crescimento. Recordando mais uma vez que o ângulo absoluto  $\Phi$  é dado por



$$\Phi = \arctg \frac{a\sqrt{3}}{c}, \quad (7.1)$$

calculou-se o valor experimental de  $\Phi$  na região próxima da superfície e na zona da interface com o substrato de GaN.

A *distorção tetragonal*,  $\varepsilon_T$ , do filme pode-se então estimar utilizando a expressão [40]

$$\varepsilon_T = \frac{(\Phi - \Phi_0)}{\sin \Phi \cos \Phi} = \varepsilon^{\parallel} - \varepsilon^{\perp}, \quad (7.2)$$

onde  $\Phi_0$  corresponde à posição angular prevista do mínimo para o caso de um filme relaxado com a mesma composição.

A partir das posições angulares dos mínimos, foi estimada uma *distorção tetragonal* de  $\varepsilon_T \cong -2.6 \%$ , na região próxima da interface  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  e  $\varepsilon_T \cong -2.2 \%$  naquela que se situa perto da superfície. O sinal (-) revela que o filme está sujeito a uma tensão de alongamento ao longo do eixo de crescimento, como era esperado devido à compressão biaxial. Além disso, valores distintos de  $\varepsilon_T$  indicam que essa tensão varia ao longo do eixo- $c$ .

Em resumo, tal como fora previsto através da forma e do comportamento do fonão  $A_1(\text{LO})$  com a alteração da geometria de dispersão, a caracterização estrutural veio confirmar que a amostra AEC53 é bastante heterogénea, com variações de composição e de tensão ao longo do eixo- $c$ . Consequentemente, a selectividade do efeito de ressonância, observado nos espectros de Raman, não pode ser discutida tendo por base unicamente a heterogeneidade composicional.

#### 7.4 Análise do efeito da variação do estado de tensão ao longo da direcção de crescimentos no fonão $A_1(\text{LO})$

Para examinar apenas o efeito da variação da tensão ao longo da direcção de crescimento foi escolhida uma amostra em que as características estruturais, reveladas por RBS bem como por análise no espaço recíproco do espectro de difracção de raios X [2, 41] indicaram tratar-se de uma amostra bastante homogénea na direcção de crescimento no que respeita à fracção molar de índio ( $x = 0.19$ ), mas com duas regiões perfeitamente distintas quanto ao estado de tensão residual interna. Foi identificada uma região relaxada (R) próxima da superfície do filme, e uma outra sob compressão perto da interface com o substrato de GaN. A figura 7.10 mostra o mapa de espaço recíproco desta amostra no plano

de reflexão assimétrico ( $10\bar{1}5$ ). No capítulo três explicou-se como a partir do mapa de espaço recíproco, se pode calcular os valores das constantes de rede  $a$  e  $c$ , pois a abcissa  $q_{//}$  é proporcional a  $\frac{2\pi}{\sqrt{3}}a$  e a ordenada  $q_{\perp}$  a  $\frac{5\pi}{c}$ . Uma vez calculadas as constantes de rede de cada região (relaxada e coerente), estimaram-se as componentes de deformação, paralelas ( $\varepsilon_{zz}$ ) e perpendiculares ( $\varepsilon_{xx}$ ) ao eixo de crescimento, que lhes estavam associadas:  $\varepsilon_{zz}(\text{S}) \cong 0.77\%$ ;  $\varepsilon_{xx}(\text{S}) \cong -1.24\%$  e  $\varepsilon_{zz}(\text{R}) = \varepsilon_{xx}(\text{R}) \cong 0$ .

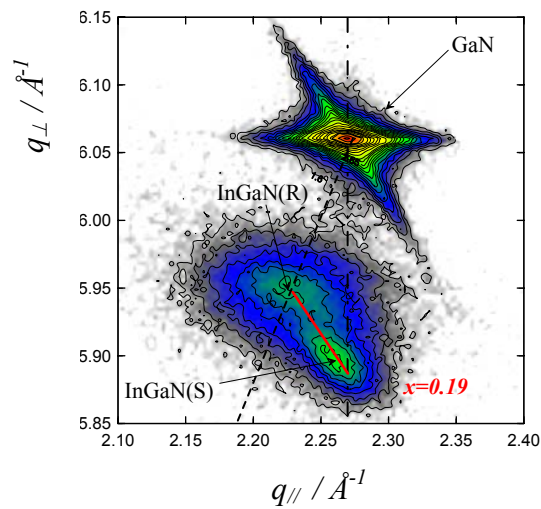


Figura 7.10 - Mapa de espaço recíproco obtido para a amostra  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$ , a partir do espectro de difração de Raios X de alta resolução registado usando o plano assimétrico de reflexão ( $10\bar{1}5$ ). As linhas a tracejado e a pontilhado representam, respectivamente, a linha de relaxação e pseudomórfica.

Na tentativa de usar os diferentes coeficientes de penetração da luz para analisar o comportamento dos fonões da liga com resolução em profundidade foi feito um varrimento em comprimento de onda e registados os espectros de Raman. Na tabela 7.II encontram-se os valores estimados para o coeficiente de penetração da radiação usando mais uma vez os dados de Siozade *et al* [17].

Tabela 7.II - Estimativa da profundidade de penetração em retrodispersão.

c.d.o /nm	Energia /eV	$\delta_{\text{Retrodispersão}}(x = 0.19) = \frac{1}{2\alpha}$
530	2.34	< 2.4 $\mu\text{m}$
488	2.54	< 400 nm
467	2.65	< 165 nm
413	3.00	< 31 nm
334	3.71	< 25 nm

Ao variar a energia de excitação de 3.71 eV a 2.34 eV, foram registados os espectros Raman que se apresentam na figura 7.11.

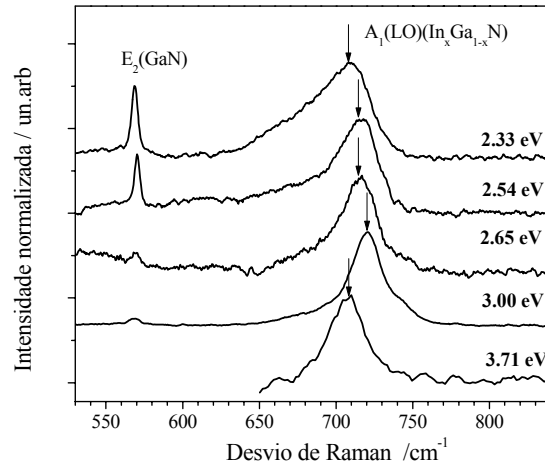


Figura 7.11 - Espectros de Raman registados à  $T_{amb}$  para a amostra  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$ , para diferentes valores de energia de excitação.

Quando a energia de excitação diminui de 3.00 eV para 2.34 eV, nota-se um desvio do espectro do fonão  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para menores frequências. Este comportamento tem sido observado por diferentes autores [8, 9], que invariavelmente o interpretam como sendo devido à excitação ressonante de regiões com maior concentração de índio, em resultado da diminuição da energia de *hiato* com o aumento da fracção molar de índio. No caso particular desta amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , está excluída uma variação macroscópica de composição, mas não a de uma variação no estado de relaxação do filme ao longo da direcção de crescimento. Ora, deve-se assinalar que uma interpretação baseada na excitação ressonante de regiões, homogéneas em composição, mas mais relaxadas, permite igualmente explicar o desvio progressivo do fonão para menores valores de frequências com a diminuição da energia de excitação.

Naturalmente que não se pode rejeitar a hipótese de existirem “flutuações estatísticas locais de composição” a uma escala microscópica impossível de ser investigada pelas técnicas de caracterização estrutural geralmente utilizadas. Um modelo baseado na flutuação estatística de composição foi usado por F. Demangeot *et al* para interpretar a dependência da frequência do fonão  $A_1(LO)$  na liga de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [42], quando são os processos de dispersão de *Fröhlich* que predominam. Em condições de ressonância o volume dos processos de difusão governados pela interacção de *Fröhlich*,  $V_{e-f}$  é tipicamente da ordem de  $(a_c)^3$  [43], onde o valor do comprimento característico  $a_c$ , introduzido por Martin e Falicov [43] corresponde ao raio do polarão, a *quasi-partícula* que descreve o estado de um electrão sob o efeito da polarização da rede [44].

$$a_c = \left( \frac{\hbar}{2m_p^* \omega_{LO}} \right)^{1/2}, \quad (7.3)$$

onde  $m_p^*$  corresponde à massa do polarão, a qual se relaciona com a massa efectiva do electrão  $m_e^*$ , numa rede cristalina não perturbada de acordo com [45]

$$m_p^* \cong m_e^* \left( \frac{1 - 0.0008\alpha_c^2}{1 - \frac{1}{6}\alpha_c^2 + 0.0034\alpha_c^2} \right). \quad (7.4)$$

A constante  $\alpha_c$  é adimensional e traduz a interacção *electrão-rede* e designa-se por constante de acoplamento convencional [44]. Esta constante é tanto maior quanto maior o carácter iónico da ligação química.

É razoável fazer-se uma discussão do comprimento característico  $a_c$  para o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , tendo por referência a estimativa deste valor nos binários, GaN e InN. F. Demangeot *et al.* [42] determinou para o GaN um valor de  $a_c \cong 1.5$  nm. Para o InN obtém-se um valor  $a_c \cong 1.6$  nm, utilizando  $\varepsilon_{0\perp} = 10.5$  [46];  $\varepsilon_{\infty\perp} = 6.7$ ;  $m_e^* = 0.14m_0$  [47]. Deve-se realçar que, condicionado pela própria incerteza no valor da energia de *hiato* do InN, é possível encontrar na literatura valores diferentes para as constantes dieléctricas, estática ( $\varepsilon_0$ ) e de alta frequência ( $\varepsilon_\infty$ ) [48, 49], bem como para a massa efectiva do electrão,  $m_e^*$  [50, 51]. Os valores do comprimento característico  $a_c$ , determinados para ambos os binários é muito inferior aos valores dos materiais III-V convencionais cuja simetria é cúbica [44]. Admitindo-se uma distribuição aleatória de catiões de In e Ga, na liga, é de esperar que, dentro do comprimento característico  $a_c$ , a fracção molar  $x$  de InN seja significativamente diferente da fracção molar média  $\bar{x}$  de InN na amostra. Contudo, a aplicação do modelo de flutuação estatística de composição pressupõe que a amostra seja, à escala macroscópica, homogénea. Além do mais, é fundamental que se conheça a dependência da energia de *hiato* com a fracção molar  $x$ , e que a confiança na determinação experimental do valor da frequência do fonão seja elevada.

No caso da amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , aqui em discussão, e cujos espectros de Raman se ilustram na figura 7.11, verifica-se que, exceptuando-se os espectros adquiridos com as energias de excitação de 3.0 eV e 3.71 eV, em todos os outros a forma do fonão  $A_1(LO)$  é bastante assimétrica e com valores distintos para FWHM. Convém aqui recordar a

discussão feita no capítulo 6 (secção 6.3.2), sobre a forma do espectro do fonão  $A_1(LO)$ , onde se viu que esta geralmente afecta a determinação do valor de frequência do fonão do centro de zona,  $\Gamma$ . Também o requisito de homogeneidade macroscópica não se aplica a esta amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , onde se demonstrou existir, em profundidade, regiões com estados de tensão distintos, apesar de terem, em média, a mesma fracção molar. Por último tem-se ainda a questão relacionada com a dependência da energia de *hiato* com a fracção molar  $x$  que, até ao momento não é consensual [52 - 54]. Pelas razões apresentadas, concluiu-se ser inadequado aplicar o modelo baseado na flutuação estatística de composição à interpretação dos resultados de Raman desta amostra.

Dado apenas os espectros de Raman adquiridos com energias de excitação de 3.00 eV e 3.71 eV, exibirem o fonão  $A_1(LO)$  simétrico, e com idêntica FWHM ( $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ ), serão estes resultados experimentais que serão tidos em conta para quantificar o efeito da tensão na frequência do fonão  $A_1(LO)$  atribuído ao filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Quando a amostra é excitada com uma energia de 3.71 eV a frequência do fonão centra-se a  $707 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Nestas condições experimentais, a região do filme que está a ser analisada corresponde essencialmente à parte do filme que se encontra mais à superfície, ou seja a parte relaxada, pois espera-se que a profundidade de penetração da luz ( $\delta$ ) seja  $< 25 \text{ nm}$  (ver tabela 7.II). Quando a energia de excitação diminui para 3.00 eV, o fonão desvia-se para maiores valores de frequência, e a posição do máximo de intensidade ocorre a  $720 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Fora das condições de Raman ressonante, este desvio não pode ser justificado pela diferença existente na profundidade de penetração da luz, uma vez que os valores de  $\delta$  são muito próximos para ambas as energias de excitação.

A hipótese de considerar o efeito da dispersão ressonante para interpretar o desvio para maiores frequências foi investigada. Para isso determinou-se o perfil de ressonância. Para se poder comparar as intensidades dos espectros registados em macro e micro-Raman foi necessário determinar a relação existente entre as intensidades dos espectros registados em cada uma das configurações. Para isso foi adquirido um espectro de Raman da amostra em micro e macro-Raman, usando a linha do laser a 530 nm. De acordo com as características ópticas do equipamento, a área de incidência do feixe laser, estimada para cada uma das configurações micro e macro é, respectivamente, de  $\sim 1 \mu\text{m}^2$  e  $\sim 50000 \mu\text{m}^2$ . A intensidade foi então calculada usando

$$I = \frac{I_{\text{máxima}}}{\Delta t \times \# \times P_{\text{feixe}}}, \quad (7.5)$$

onde  $\Delta t$  é o intervalo de integração do sinal,  $\#$  o número de espectros acumulados,  $P_{\text{feixe}}$  é a potência do feixe laser utilizada e  $I_{\text{máxima}}$  representa o número máximo de contagens de

fotões, determinado depois de removida a linha de base. Chegou-se à conclusão que a intensidade do sinal obtido nesta amostra, com esta linha de laser, em micro-Raman era cerca de dez vezes superior à que se obtinha em macro-Raman.

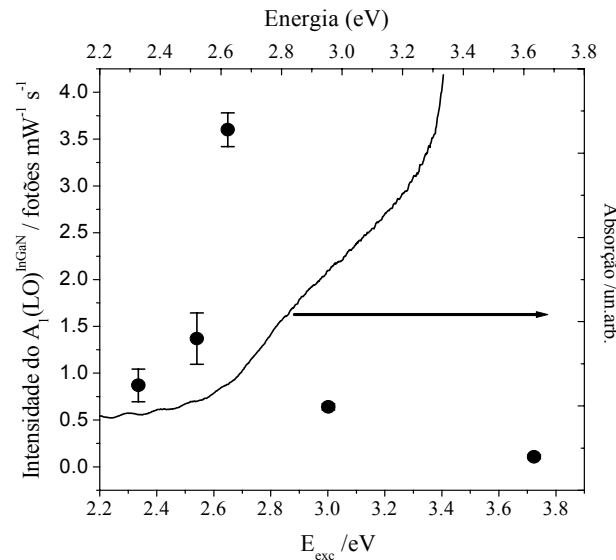


Figura 7.12 - Comparação entre o espectro de absorção à  $T_{\text{amb}}$  e a intensidade do fonão  $A_1(LO)$  em função da energia de excitação.

Na figura 7.12, compara-se o espectro de absorção à  $T_{\text{amb}}$  com a variação da intensidade do fonão  $A_1(LO)$  com a energia de excitação. Verifica-se que, quando a energia de excitação varia entre 2.33 eV e 2.65 eV, a intensidade do fonão acompanha o espectro de absorção associado ao filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Este comportamento é esperado, precisamente, quando os efeitos de ressonância se tornam importantes. Observa-se que a intensidade do fonão, correspondente à energia de excitação de 3.00 eV, diminui muito mais do que o que seria de esperar. Porém, atendendo às características estruturais desta amostra, este resultado pode ser facilmente explicado se, a esta energia, o fonão observado tiver origem nas regiões do filme mais próximas da interface com o substrato de GaN. Isto significa que o processo de interação ocorre após o fóton incidente ser fortemente absorvido ao atravessar a região do filme próxima da superfície, que por ser mais relaxada tem menor valor de energia de *hiato*. Além disso, os próprios fótons retrodispersos sofrem também absorção, ao terem que atravessar a região mais relaxada da amostra, o que contribui ainda mais para a diminuição da intensidade.

Com o intuito de averiguar se, em simultâneo à dispersão Raman, era observado algum sinal de PL, atribuível ao filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , quando sobre ele se fazia incidir radiação a 3.00 eV, fez-se um varrimento espectral até um desvio de Raman de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Os resultados experimentais encontram-se na figura 7.13 a) e b).

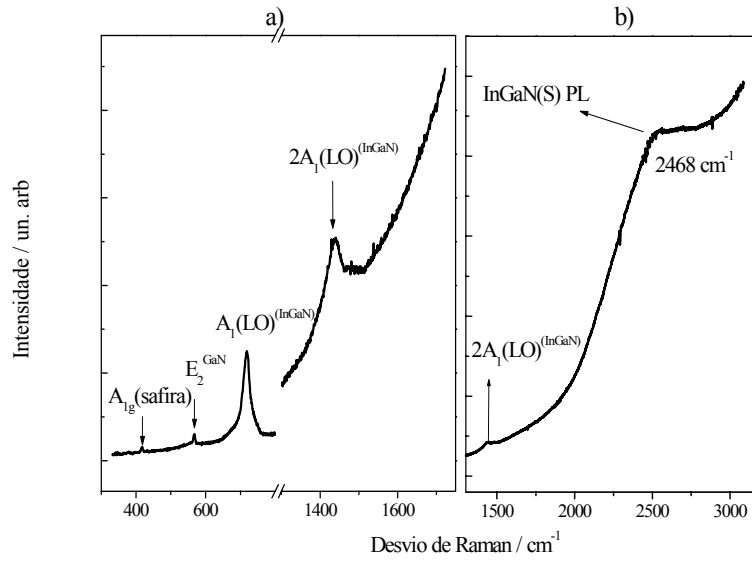


Figura 7.13 - Espectro de macro-Raman adquirido à  $T_{amb}$  com um c.d.o. de excitação de 413nm (3.00 eV)

No espectro da figura 7.13 a) é bem visível a dispersão do fonão  $A_1(LO)$  em primeira e segunda ordem, a  $720 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e a  $1439 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A dispersão em segunda ordem é observada sobre um fundo luminescente, cuja intensidade aumenta rapidamente para maiores desvios de Raman (à medida que são detectados fótons de menor energia). Conforme se pode verificar na figura 7.13 b) esta luminescência atinge um máximo de intensidade a  $\sim 2468 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 2.7 \text{ eV}$ ). A observação experimental, no espectro de Raman, da segunda ordem de dispersão do fonão  $A_1(LO)$  juntamente com um sinal de PL, são evidências claras de que, com a energia de excitação a 3.00 eV, se está próximo das condições de ressonância [55]. A emissão observada nos espectros de Raman a  $\sim 2.7 \text{ eV}$  é concordante com a emissão observada, na mesma amostra, com recurso à técnica de catodoluminescência [2], e que se provou ser proveniente da região do filme mais próxima da interface com o substrato de GaN, i.e. da região sob maior compressão interna no plano basal. Kevin O'Donnell *et al* [56], usando um vasto conjunto de estruturas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , encontrou uma forte correlação entre a energia de *hiato efectivo*,  $E_g^{ef}$ , e a energia a que ocorre o máximo de intensidade no espectro de PL, de acordo com a seguinte expressão empírica

$$E_{PL}(300K) = -1.54 + 1.45 \times E_g^{ef} . \quad (7.6)$$

Por substituição, na expressão anterior de  $E_{PL}$  por 2.7 eV, valor a que foi observada a emissão de PL no espectro de Raman, chega-se a um valor de  $E_g^{ef} \cong 2.9 \text{ eV}$ . Este valor

diz respeito à região do filme que está sob compressão, i.e.  $E_g^{\text{ef}}(\text{S})$ . Quando à energia de excitação 3.00 eV se subtrai a energia a que, nestas condições, é observado o fonão  $A_1(\text{LO})$ , ou seja

$$E_{\text{exc}} - \hbar\Omega_{\text{LO}} = (3.00 - 0.089) \text{ eV} \cong 2.9 \text{ eV}, \quad (7.7)$$

obtém-se um valor que coincide com o  $E_g^{\text{ef}}(\text{S})$  calculado pela expressão (7.6). Consequentemente, o fonão  $A_1(\text{LO})$  observado a  $720 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  tem origem na região  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}(\text{S})$  do filme. Este passa a ser visível devido à ocorrência de ressonância na energia do fotão disperso. Uma estimativa baseada nos *potenciais de deformação* do  $A_1(\text{LO})$  do GaN ( $a_i = -685 \pm 33 \text{ cm}^{-1}$ ;  $b_i = -997 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ ) [57], quando aplicada à região  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}(\text{S})$  ( $\varepsilon_{zz}(\text{S}) \cong 0.77\%$ ;  $\varepsilon_{xx}(\text{S}) \cong -1.24\%$ ) do filme, conduz a um valor de frequência do fonão de  $\Omega(\text{S}) \cong 717 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , bastante consistente com o valor experimental de  $720 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , o que vem reforçar a interpretação até agora adoptada. Conclui-se assim, que a resolução em profundidade, geralmente conseguida pela espectroscopia Raman por variação da energia de excitação, deixa de ser relevante na presença de canais de ressonância.

Esta amostra reúne características de homogeneidade composicional em profundidade que permitem atribuir, unicamente, ao factor estado de tensão do filme o desvio verificado na frequência do fonão. Consequentemente, tendo-se identificado a região do filme  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}(\text{R})$  e  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}(\text{S})$  a que corresponde cada uma das frequências medidas, está-se em condições de determinar o desvio na frequência do fonão  $A_1(\text{LO})$  do filme de  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$  por unidade de deformação, paralela e perpendicular ao eixo de crescimento.

No capítulo seis deduziu-se a expressão que permite determinar a variação na frequência do fonão  $i$ , no caso duma tensão biaxial, em função das componentes do tensor de deformação como

$$\Delta\Omega_i = 2a_i\varepsilon_{xx} + b_i\varepsilon_{zz}, \text{ com } i = A_1, E_1 \text{ e } E_2, \quad (7.8)$$

onde  $a_i$  e  $b_i$  representam os respectivos potenciais de deformação e  $\varepsilon_{xx}$  e  $\varepsilon_{zz}$  as componentes não nulas do tensor de deformação.

No domínio das pequenas deformações, a simetria hexagonal da célula unitária é preservada. Num filme sujeito apenas a tensão biaxial no plano basal, as componentes do



tensor de deformação, relacionam-se entre si através das constantes elásticas,  $C_{ij}$ , segundo [58]

$$\varepsilon_{zz} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{xx}, \quad (7.9)$$

onde  $\nu = \frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}}$  é conhecido pelo quociente bidimensional de Poisson [59].

O valor deste quociente,  $\nu(x)$  foi determinado para  $x=0.19$ , por interpolação das constantes de rede, do GaN e do InN [60, 61], e comparado com o valor obtido experimentalmente. Como se pode verificar pela análise da tabela 7. III, a consistência entre os valores é, dentro dos limites da incerteza experimental, bastante razoável.

Tabela 7.III - Comparação entre o quociente de Poisson, determinado por interpolação de  $C_{ij}$  do GaN e InN, com o valor experimental.

$C_{13}$ <i>/GPa</i>	$C_{33}$ <i>/GPa</i>	$C_{13}$ <i>/GPa</i>	$C_{33}$ <i>/GPa</i>	$\nu(x = 0.19)$	$\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}}$
GaN <sup>[62]</sup>		InN <sup>[62]</sup>			
103	405	92	224	0.54	$0.6 \pm 0.1^{\text{a}}$

a) Os valores de  $\varepsilon_{zz}$  e  $\varepsilon_{xx}$  foram determinados assumindo uma incerteza de 5% e 20%, respectivamente, tendo em conta a incerteza associada à determinação das constantes de rede e à composição.

A expressão (7.8) pode ser reescrita como

$$\Omega_{A_1}(S) - \Omega_{A_1}(R) = \left( -\frac{C_{13}}{C_{33}} a_{A_1} + b_{A_1} \right) \varepsilon_{zz} \quad (7.10a)$$

e

$$\Omega_{A_1}(S) - \Omega_{A_1}(R) = \left( a_{A_1} - 2b_{A_1} \frac{C_{33}}{C_{13}} \right) \varepsilon_{xx}, \quad (7.10b)$$

onde  $\Omega_{A_1}(S)$  é frequência do fonão  $A_1(LO)$  do filme, para o qual se mediu uma deformação paralela,  $\varepsilon_{zz}(S)$ , e perpendicular,  $\varepsilon_{xx}(S)$ , ao eixo de crescimento, e  $\Omega_{A_1}(R)$  denota a frequência do mesmo fonão, na região relaxada do filme, onde  $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{xx} \cong 0\%$ . Substituindo-se nas expressões (7.10a e 7.10b) os valores medidos experimentalmente:  $\Omega_{A_1}(S) = 720 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{xx}(S) \cong -1.24\%$ ,  $\varepsilon_{zz}(S) \cong 0.77\%$  e  $\Omega_{A_1}(R) = 707 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  é possível determinar, finalmente, cada um dos parâmetros lineares  $\frac{\Delta\Omega_{A_1}}{\varepsilon_{zz}} = (16.9 \pm 2.1) \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$  e  $\frac{\Delta\Omega_{A_1}}{\varepsilon_{xx}} = (-10.5 \pm 3.1) \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ . Cada um destes parâmetros traduz respectivamente, o desvio na frequência do fonão  $A_1(LO)$  por unidade de deformação paralela e perpendicular ao eixo de crescimento, observado na amostra de  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$ .

### 7.5 Estudo da dependência do fonão $A_1(LO)$ com a composição em amostras relaxadas e em amostras pseudomórficas

Todas as situações até agora analisadas e interpretadas foram cruciais para encontrar uma metodologia que viabilizasse o estudo do efeito isolado da composição na frequência do fonão  $A_1(LO)$  na liga  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Por conseguinte, foram seleccionados dois grupos de amostras, cujos gradientes de concentração e estado de tensão residual interna, na direcção de crescimento, tivessem sido inequivocamente estabelecidos na região do filme mais próxima da superfície [63, 64]. Assim, constituíram-se dois grupos de amostras, um de amostras relaxadas com  $0.12 \leq x \leq 0.20$  e outro com amostras pseudomórficas com  $0.04 \leq x \leq 0.20$ .

Para minimizar os efeitos das heterogeneidades ao longo do eixo- $c$  e a sobreposição de vestígios dos fonões do substrato GaN/safira, foi seleccionada a energia de excitação a 3.71 eV, para a caracterização por espectroscopia Raman. Nestas condições espera-se que o sinal de dispersão Raman corresponda a uma região de análise que em profundidade é  $\leq 40 \text{ nm}$  (ver tabela 7.II), para a qual o estado de tensão e fracção molar de índio estão quantificados.

A morfologia dos dois grupos de amostras foi observada por espectroscopia electrónica de varrimento. Tipicamente todas as amostras relaxadas apresentavam uma morfologia tridimensional (3D), como se ilustra na figura 7.14 a), a qual tem sido associada à relaxação total dos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , na região próxima da superfície [65, 66]. Estes resultados vêm de encontro aos previamente inferidos a partir da caracterização estrutural por difracção de raios X.

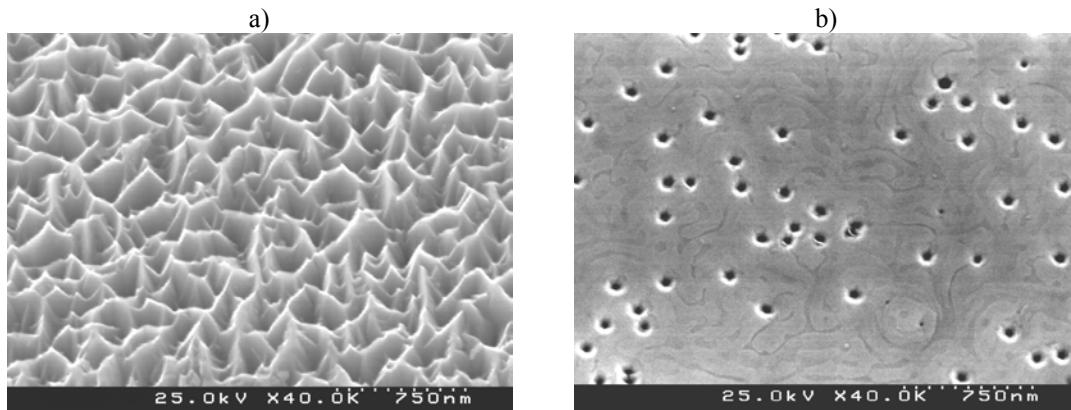


Figura 7.14 - Morfologia típica da superfície das amostras: a) amostras relaxadas; b) amostras pseudomórficas, observada por espectroscopia electrónica de varrimento.

Na figura 7.14 b) mostra-se a morfologia das amostras pseudomórficas. Este tipo de morfologia está associada a um crescimento em espiral, geralmente característico de heteroestruturas (poços quânticos) baseadas em  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , crescidos na direcção  $[0001]$  [67], onde as terminações das deslocações, à superfície do filme, dão origem a um defeito específico, um buraco, geralmente designado de *defeito-V* [68, 69]. A densidade deste defeito é, nestas amostras, cerca de  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ .

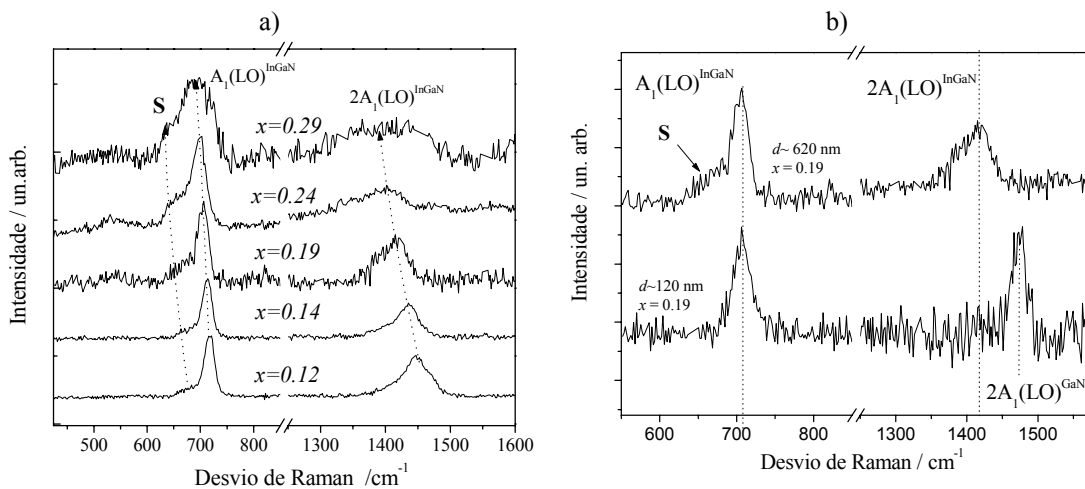


Figura 7.15 –Espectros de macro-Raman adquiridos à  $T_{amb}$  com um c.d.o. de excitação de 334nm (3.71 eV): a) amostras relaxadas com diferentes fracções molares,  $x$ ; b) amostras com a mesma composição, que diferem na espessura e na qualidade cristalina.

Na figura 7.15 a) apresentam-se os espectros de Raman correspondentes às amostras relaxadas, onde é evidente o desvio progressivo para menores frequências com o aumento da fracção molar,  $x$ , do fonão  $A_1(LO)$  atribuído ao  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Uma componente, identificada no gráfico pela letra  $S$ , surge abaixo da frequência do fonão  $A_1(LO)$ , e que se destaca com o aumento de  $x$ . Na região espectral de  $1300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente à gama espectral da dispersão Raman de segunda ordem, a componente espectral principal

ocorre a um valor de frequência duplo do fonão  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Consequentemente, esta componente é identificada como sendo a segunda ordem de dispersão do fonão  $A_1(LO)$  do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Para apurar se a presença da designada componente  $S$  afectava a largura e/ou o valor da frequência do fonão  $A_1(LO)$ , compararam-se os espectros de Raman de duas amostras de igual composição na região do filme próxima da superfície ( $x = 0.19$ ), mas que diferiam na espessura e na qualidade cristalina. Como se pode comprova pela figura 7.15 b), a presença da componente  $S$  no espectro de Raman da amostra mais espessa não afecta o valor medido para a frequência do fonão  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . A deterioração da qualidade cristalina da amostra mais espessa, relativamente à amostra mais fina com igual composição, conforme se pôde constatar na caracterização estrutural, surge como um indicador importante para justificar a ocorrência desta componente. Consequentemente, sugere-se que a presença da componente  $S$  corresponda à activação da densidade de fonões devido a efeitos de desordem. Na amostra mais fina, amplificado pelo efeito de ressonância, é visível a segunda ordem do fonão  $A_1(LO)$  do GaN, porquanto a radiação dispersa na camada de GaN é, nesta amostra, menos absorvida ao atravessar uma espessura menor de filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

A representação gráfica da frequência do fonão  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  em função da composição das amostras relaxadas, encontra-se na figura 7.16. Quando tidos em conta os valores de frequência do mesmo fonão, respectivamente, nos binários GaN ( $734 \text{ cm}^{-1}$ ) [23] e InN ( $586 \text{ cm}^{-1}$ ) [35], obtém-se uma dependência linear na gama de composições estudadas, dada por

$$\Omega_0(x) = (736 \pm 1) - (149 \pm 2)x. \quad (7.11)$$

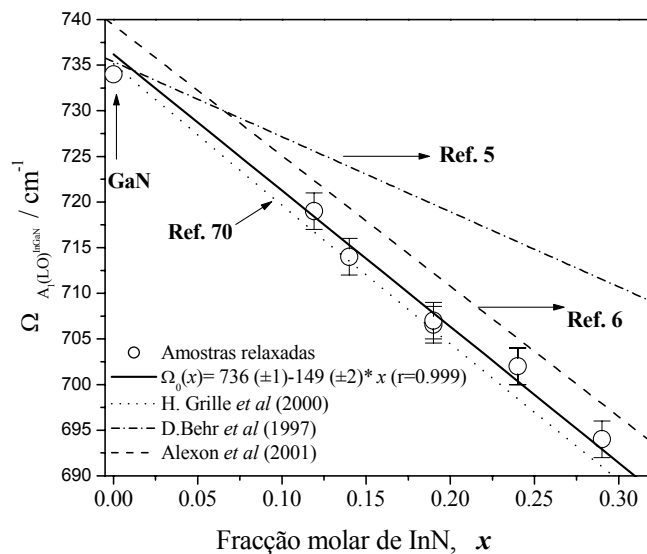


Figura 7.16 - Dependência da frequência do fonão  $A_1(LO)$  com a fração molar de InN,  $x$ , em camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  relaxadas. A linha a cheio mostra o ajuste linear aos pontos experimentais.

Viu-se no capítulo seis que, num cristal misto, uma dependência linear na frequência dos fonões com a composição corresponde ao designado comportamento a um modo. No mesmo gráfico é também representada a dependência linear prevista teoricamente por Grille *et al* [70], segundo o modelo MREI generalizado que se descreveu no capítulo seis. Uma vez separados os efeitos da tensão dos da composição, é manifesta a concordância entre a previsão teórica e os resultados experimentais deste estudo.

Com o objectivo de realçar a importância que teve o ter-se conseguido isolar o efeito da composição do da tensão no valor da frequência do fonão  $A_1(LO)$  deste material, comparam-se ainda os resultados experimentais deste estudo com os publicados por outros autores [5, 6]. Começando por discutir a dependência encontrada por Alexon *et al* [6], é interessante verificar que o declive obtido por estes autores, que também trabalharam nas mesmas condições de energia de excitação, é idêntico ao deste novo estudo. No entanto, é notório o desvio sistemático para maiores valores de frequência, observado na mesma gama de composições. Este comportamento pode ser justificando pelo facto destes investigadores, baseados no critério de espessura, assumirem que todas amostras estariam completamente relaxadas e terem assim sobrestimado o valor de  $x$ , ao efectuarem apenas a medição da constante de rede  $c$ . Como se tem vindo a demonstrar, a espessura crítica no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , depende da composição das amostras [3], e por esta razão não se pode usar a espessura como único critério para estabelecer o estado de relaxação das amostras. Quanto à tendência observada por Behr *et al* [5], é manifesto o desacordo com os resultados experimentais que se apresentam nesta tese. Com efeito, também nesta situação, o confronto entre as metodologias, a seguida nesta tese e a dos autores da referência [5], permite encontrar uma justificação plausível. No estudo levado a cabo por Behr *et al* [5], é usada uma técnica diferente para determinar  $x$ , além disso são relacionadas frequências do fonão  $A_1(LO)$ , determinadas a partir de espectros de Raman adquiridos em condições de ressonância e fora de ressonância. Pelos motivos discutidos nas secções 7.4, sabe-se que a intensidade do espectro de Raman do fonão  $A_1(LO)$ , procedente de regiões muito localizadas, pode ser amplificada em condições de ressonância, e por essa razão pode não corresponder à frequência do fonão  $A_1(LO)$  do filme relaxado, com uma dada composição média.

Os espectros de Raman da figura 7.17 a), dizem respeito ao conjunto de filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  crescidos coerentemente com o substrato de GaN. O objectivo é agora investigar o efeito da incorporação do átomo de índio no fonão  $A_1(LO)$  de filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , sob efeito de uma forte tensão interna. Para além da componente de segunda ordem do fonão  $A_1(LO)$  do GaN, é bem visível uma outra componente a cerca de  $729 \text{ cm}^{-1}$ . Para testar a simetria desta componente foi alterada a geometria de dispersão. Na figura 7.17 b) comparam-se os espectros de Raman de uma das amostras (AEC51 com  $x_{RBS} = 0.10$ ), registados em duas geometria de dispersão diferentes, e onde é bem patente a diminuição

de intensidade do fonão  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , quando a polarização passa de  $z(yy)\bar{z}$  para  $z(xy)\bar{z}$ . A intensidade reduz-se em cerca de 90 %, o que, dada a incerteza no processo de alinhamento do polarizador, é um resultado expressivo para se poder concluir que este fonão obedece às regras de selecção previstas para a simetria  $A_1$ , no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  hexagonal.

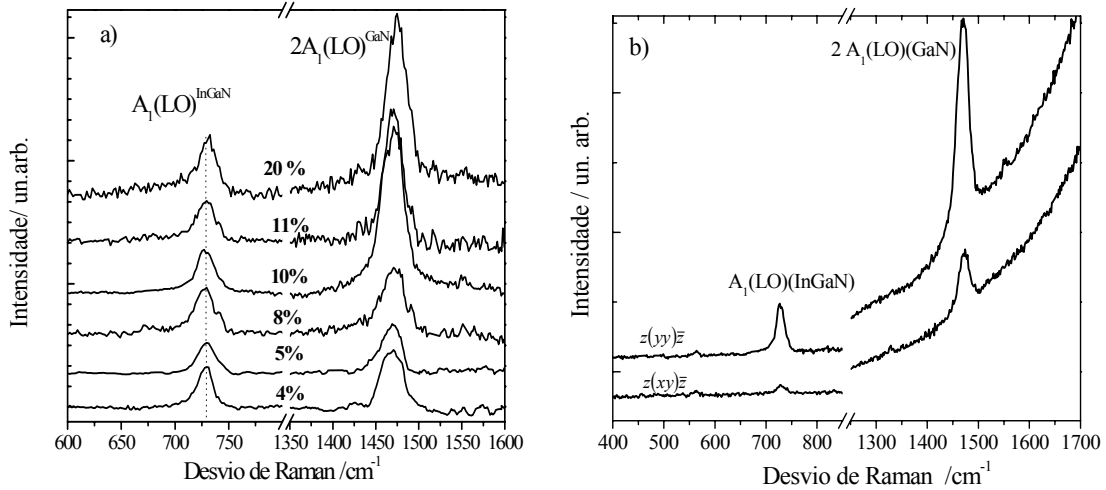


Figura 7.17 - a) Espectros de macro-Raman, das amostras pseudomórficas, com diferentes fracções molares,  $x$ , adquiridos à  $T_{\text{amb}}$  com um c.d.o. de excitação de 334nm (3.71 eV); b) Espectros polarizados de macro-Raman, da amostra pseudomórfica AEC51 ( $x_{\text{RBS}} = 0.10$ ).

Quando se analisa o gráfico da figura 7.18, onde a frequência do fonão  $A_1(LO)$  medido experimentalmente é representada em função de  $x$ , para ambos os grupos de amostras, conclui-se que para valores de  $x \leq 0.05$ , a frequência deste fonão não serve para distinguir experimentalmente uma amostra relaxada de uma pseudomórfica.

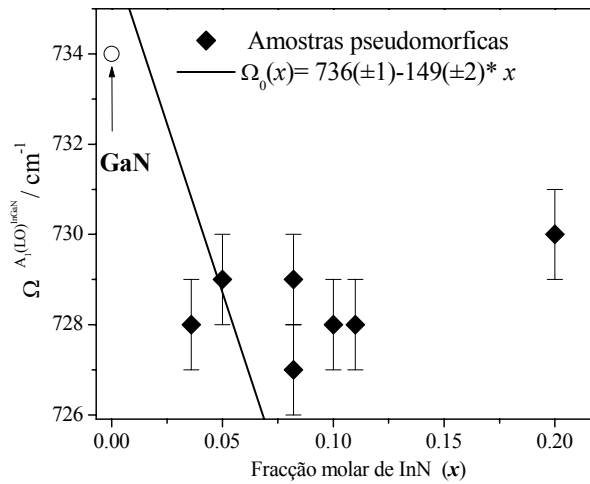


Figura 7.18 - Representação gráfica da frequência do fonão  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  em função de  $x$ .

Nas amostras pseudomórficas, quando  $0.05 < x \leq 0.11$ , o valor da frequência do fonão  $A_1(LO)$ , é praticamente independente da composição. O valor médio da frequência nesta gama de  $x$  é próximo do esperado para uma amostra relaxada com  $x = 0.05$ . Estes resultados experimentais sugerem que apenas acima deste valor de composição, o estado de tensão do filme induz um desvio para maiores frequências que compensa a diminuição da frequência, resultante da substituição de um catião de Ga, por um de In, com maior massa, na rede do GaN. Para a amostra STR116 com  $x = 0.20$  é detectado um pequeno desvio para maiores frequências, o que dá uma indicação, ainda que qualitativa, de que o aumento na frequência, devido ao estado de tensão da amostra, supera a diminuição relativa ao aumento da fracção molar  $x$ .

Para analisar quantitativamente o efeito da tensão no desvio da frequência do fonão  $A_1(LO)$ , quando o filme está coerente com o GaN, interessa utilizar a expressão (7.8) na forma seguinte

$$\Delta\Omega(x) = \left\{ 2a_{A_1} - b_{A_1} \nu(x) \right\} \varepsilon_{xx}(x). \quad (7.12)$$

Relembrando que o termo  $\left\{ 2a_{A_1} - b_{A_1} \nu(x) \right\} = \frac{\Delta\Omega}{\varepsilon_{xx}}(x)$ , a frequência do fonão  $A_1(LO)$ , num filme pseudomórfico,  $\Omega_{pseu}(x)$  pode ser escrita como

$$\Omega^{pseu}(x) = \Omega_0(x) + \left[ \frac{\Delta\Omega}{\varepsilon_{xx}}(x) \times \varepsilon_{xx}^{pseu}(x) \right], \quad (7.13)$$

onde  $\Omega_0(x)$  é dada pela expressão (7.11) determinada anteriormente utilizando o conjunto de amostras relaxadas e

$$\varepsilon_{xx}^{pseu}(x) = \frac{a^{pseu} - a_0(x)}{a_0(x)}, \quad (7.14)$$

é a componente do tensor de deformação, quando a constante de rede do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $a_{pseu}$ , coincide com a constante de rede  $a_{\text{GaN}} = 3.1892 \text{ \AA}$  [61]. Na expressão

(7.14)  $a_0(x)$  representa o valor da constante de rede de um filme relaxado, e que para uma dada composição é determinada por aplicação da lei de Vegard [71].

É de esperar que, dentro do erro experimental, o parâmetro  $\frac{\Delta\Omega}{\varepsilon_{xx}}(x)$ , com  $x = 0.20$ ,

não difira apreciavelmente do valor anteriormente determinado para  $x = 0.19$ . Dentro deste pressuposto, e resolvendo a equação (7.13) para  $x = 0.20$ , encontra-se um acordo bastante razoável entre o valor estimado ( $729 \text{ cm}^{-1}$ ) e o valor experimental ( $730 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ).

Em resumo, mediante a discussão global que envolveu as diferentes técnicas de caracterização, foi possível estudar a variação da frequência do fonão  $A_1(LO)$  em função de  $x$ , em filmes, relaxados e pseudomórficos, de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . A consistência conseguida na interpretação dos resultados experimentais, até agora discutidos, conferiu à investigação confiança suficiente para que as respectivas conclusões venham a ser integradas na interpretação do estudo de Raman que se expõe na secção seguinte.

## 7.6 Discussão da forma espectral do fonão $A_1(LO)$ do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Até ao momento, a assimetria observada no espectro Raman do fonão  $A_1(LO)$  foi apenas abordada como indicador de factores de desordem existentes nas amostras.

A falta de homogeneidade composicional e/ou de estado de tensão residual ao longo da direcção de crescimento nas amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  investigadas, tornou difícil adoptar um modelo que interpretasse coerentemente a assimetria geralmente observada nos espectros de Raman. Decidiu-se então recorrer aos dois modelos discutidos no capítulo seis (secção 6.3.2), o modelo de *correlação espacial* e o modelo de interacção do tipo *Fano* e comparar os resultados dados por ambos tendo por base todo o conhecimento adquirido sobre as características estruturais e ópticas das amostras.

Foram seleccionadas quatro amostras cujos espectros de Raman tivessem sido adquiridos nas mesmas condições de excitação e onde a assimetria no fonão  $A_1(LO)$  fosse notória. Na figura 7.19 mostram-se os espectros de Raman respectivos, registados com o comprimento de onda de excitação de 488 nm.



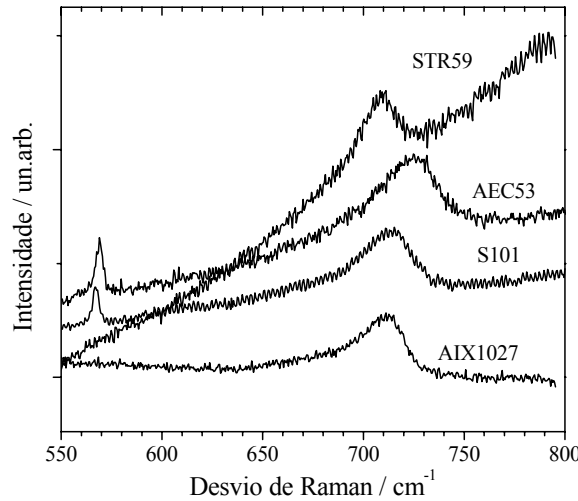


Figura 7.19 - Espectros de Raman adquiridos à  $T_{amb}$  com um comprimento de onda de excitação de 488 nm.

Uma primeira tentativa foi feita utilizando o modelo de *correlação espacial*. Ainda que a sua aplicação possa ser discutível, quando aplicada aos sistemas ternários, onde o significado de comprimento de correlação,  $l$ , não surge tão intuitivamente como no caso da sua relação com o tamanho de microcristalites, ou ainda com a extensão média da região da rede do cristal não danificada estruturalmente, este modelo tem sido bastante utilizado para interpretar a forma dos espectros de dispersão de Raman em primeira ordem de diversos materiais, tais como os III-V [72-75] e os II-VI [76-78].

Assumindo que a natureza de desordem microscópica da liga induz à relaxação nas regras de selecção do momento  $\vec{q} \approx 0$ , cada um dos espectros da figura 7.19 foi ajustado utilizando a expressão

$$I(\Omega) \propto \int_0^{0.5} \exp\left(\frac{-q^2 l^2}{4}\right) \frac{d^3 q}{\left[\Omega - \Omega(q)\right]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2}, \quad (7.15)$$

onde  $q$  se exprime em unidades da componente  $G_z = 2\pi/c$  do vector  $\vec{G}$  da rede recíproca e onde  $c$  é a constante de rede medida por difracção de raios X.

Como o fonão  $A_1(LO)$  se propaga ao longo do eixo de crescimento  $c$ , considerou-se razoável a aproximação a uma cadeia linear diatómica ao longo desta direcção, para estabelecer a relação de dispersão  $\Omega(q)$ . Na figura seguinte mostra-se a relação entre a posição dos átomos do grupo III e o azoto, na rede do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ao longo desta direcção  $c$  e o modelo da cadeia linear diatómica [55].

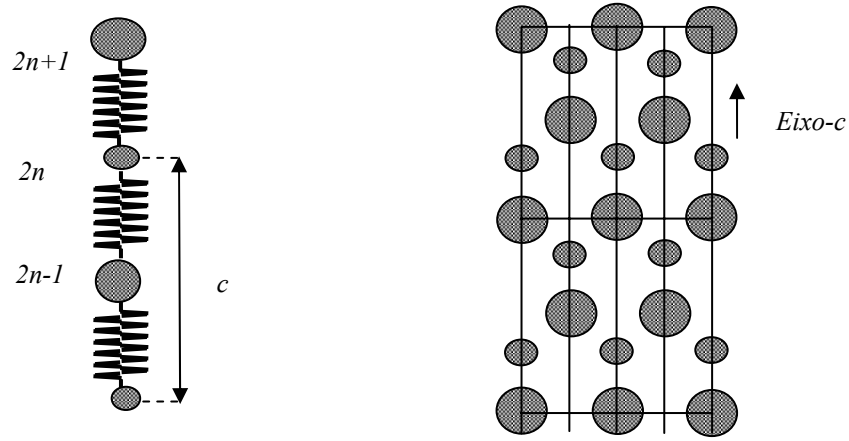


Figura 7.20 - Comparação entre o modelo da cadeia linear diatômica e a sequência de átomos do grupo III e de azoto ao longo da direcção de crescimento.

À semelhança do que é descrito na literatura assume-se, para efeitos de cálculo, que a zona de Brillouin é esférica, de modo que  $d^3q = dV = q^2 \sin\theta dq d\theta d\varphi$  e o modelo da cadeia linear diatômica, onde a função de dispersão é dada por

$$\Omega^2(q) = C + [C^2 - B[1 - \cos(2\pi q)]]^{0.5}. \quad (7.16)$$

Na expressão anterior  $C$  e  $B$  estão relacionadas com a frequência do fonão no centro de zona,  $\Gamma$  ( $q = 0$ ) e no limite da primeira zona de Brillouin,  $A$  ( $q = \pi/c$ ),  $\Omega^\Gamma$  e  $\Omega^A$  respectivamente. Em primeira aproximação as constantes de força das ligações,  $k_1$  e  $k_2$ , foram consideradas iguais e a partir dos parâmetros de ajuste estimaram-se os valores de  $\Omega^\Gamma$  e  $\Omega^A$  através das expressões seguintes.

$$\Omega^\Gamma = \sqrt{2C} \quad (7.17)$$

$$\Omega^A = \sqrt{C + \sqrt{C^2 - B}} \quad (7.18)$$

Contrariamente ao que ocorre em muitos dos cristais mistos onde este modelo foi aplicado, espera-se que o fonão  $A_1(LO)$  no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  tenha comportamento a um modo.

Assim as constantes  $C$  e  $B$  não podem ser substituídas pelos valores correspondentes aos materiais binários GaN e InN, e consequentemente foram consideradas como parâmetros de ajuste. Para testar a validade do ajuste, o valor obtido para a frequência  $\Omega^F$  foi comparado com o esperado, quando aplicada a expressão (7.11) para uma amostra relaxada de igual composição. O valor da frequência  $\Omega^A$  foi analisado tendo como referência o valor estimado por interpolação das frequências dos binários GaN [23] ( $\Omega^A = 690 \text{ cm}^{-1}$ ) InN [35] ( $\Omega^A = 584.7 \text{ cm}^{-1}$ ) no mesmo limite de zona, considerado a respectiva composição da amostra.

Na figura 7.21 pode-se analisar o resultado do ajuste obtido para cada uma das amostras, depois de retirada a linha de base, pois a minimização da função de ajuste só assim se torna possível. Foram feitas simulações em que se variou o tipo de linha de base, sem que se registassem alterações relevantes nos parâmetros de ajuste, optando-se então por usar uma recta para a linha de base, aplicada unicamente na região espectral do fonão  $A_1(LO)$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

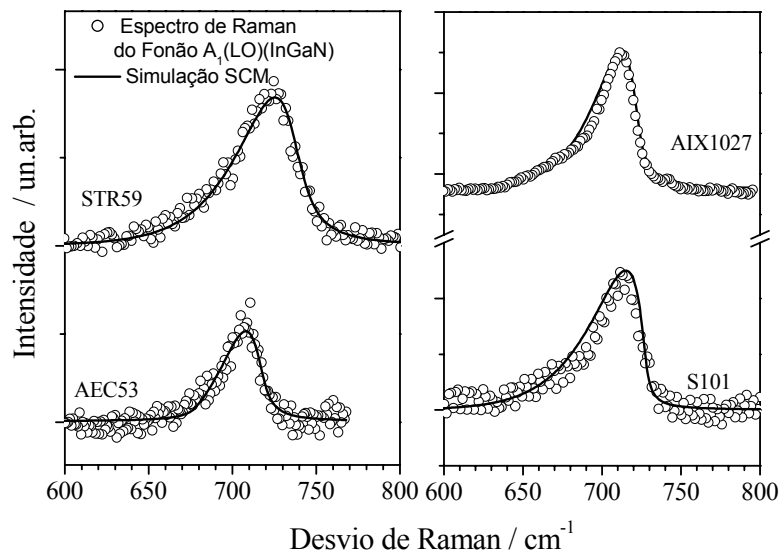


Figura 7.21 - Comparação entre os espectros de Raman e a respectiva simulação segundo o modelo de correlação espacial.

Recentemente, num trabalho de T. Inushima *et al* [80] discutiu-se o comportamento do espectro Raman do fonão  $A_1(LO)$  do InN em função do comprimento de onda de excitação e da densidade de portadores. Estes autores concluíram que neste material, o fonão  $A_1(LO)$  não tem um acoplamento linear com plasma de portadores livres, e sugerem que isso é uma consequência da anisotropia na direcção do eixo de crescimento. Esta impede que ao longo do eixo  $c$  se verifique o acoplamento coerente dos portadores livres – *oscilações de plasma*- e dá lugar a um contínuo de estados excitados de portadores livres-

excitação elementar individual num gás de Fermi [81]. A forma espectral do fonão é resultado da interferência de *Fano*, prevista quando a energia do electrão pertencente a esse contínuo de estados é ressonante com a energia do fonão  $A_I(LO)$ .

As amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , em foco nesta secção, não foram intencionalmente dopadas. No caso da amostra S101 e AIX1027 foi possível, utilizando a técnica de elipsometria, estimar a densidade de portadores  $n \sim 1 \times 10^{17}$  e  $n \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente. Os valores foram determinados assumindo que a massa efectiva dos portadores, no filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , era igual à do GaN [47] ( $m^* = 0.23 m_0$ ). Qualquer uma destas amostras tem características estruturais ao longo do eixo  $c$  (diferentes composições e/ou diferentes estados de tensão em profundidade e deslocações associadas à relaxação da tensão interna), que permitem colocar a hipótese de existir anisotropia electrónica ao longo do eixo de crescimento, à semelhança do que foi proposto por T. Inushima *et al* [80] para o InN, e a densidade de portadores livres residuais presente nas amostras ser suficientemente elevada para que um fenómeno semelhante se possa verificar.

Seguindo esta hipótese e assumindo a mesma linha de base antes utilizada no ajuste com o modelo SCM, os espectros de Raman, foram simulados considerando um perfil de *Fano*

$$I(\Omega) \propto \frac{(Q + \zeta)^2}{(1 + \zeta^2)}, \quad (7.19)$$

onde  $\zeta = \frac{(\Omega - \Omega^\Gamma)}{\Delta}$ ,  $\Delta$  é o parâmetro de alargamento e  $Q$  é o factor de assimetria. Na figura 7. 22 comparam-se os espectros experimentais com os simulados.

À priori ambas as hipóteses conduzem a um ajuste razoável dos espectros experimentais. Contudo a análise dos parâmetros determinados na simulação dos espectros de Raman experimentais para cada um dos modelos, e que se encontram sistematizados na tabela 7.IV, permite tecer algumas considerações e estabelecer correlações com outras informações sobre as amostras, que conduzem a uma conclusão sobre o modelo que mais se adequa à interpretação dos resultados experimentais.

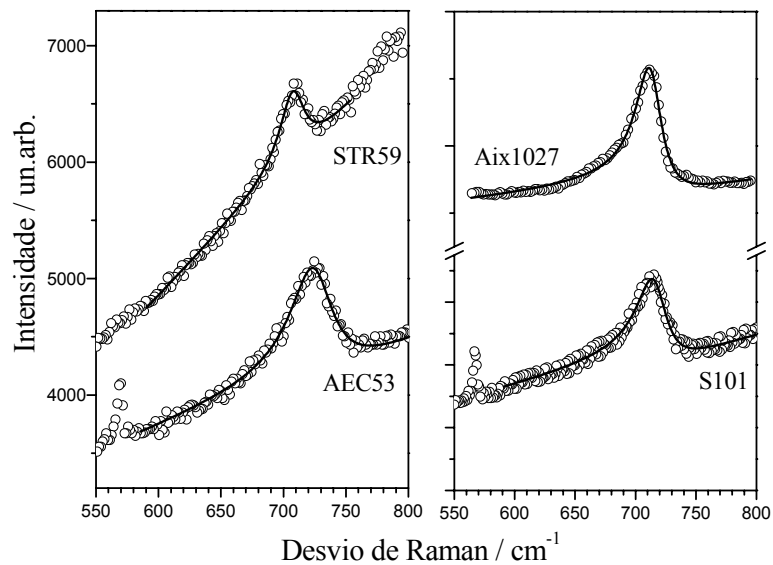


Figura 7.22 - Comparação entre os espectros de Raman e a respectiva simulação utilizando o modelo de *Fano*. Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização

Da comparação entre os valores lidos directamente, no gráfico experimental, para a frequência do fonão,  $\Omega_{\text{experimental}}^F$ , e os valores estimados por cada um dos modelos, verifica-se que o MCS conduz a um desvio bastante elevado ( $> 10 \text{ cm}^{-1}$ ) no valor da frequência do fonão.

Ainda que, em geral, os valores do comprimento de correlação  $l$  sejam concordantes com os valores estimados para o comprimento característico  $a_c$  de cada um dos binários GaN ( $\sim 15 \text{ \AA}$ ) e InN ( $\sim 16 \text{ \AA}$ ), na amostra AEC53 o desvio observado na frequência do fonão,  $\Omega^F$ , conduz a um valor superior ao  $A_1(LO)$  do GaN. Evocando os resultados experimentais de dispersão Raman, em amostras pseudomórficas com diferentes composições, o valor esperado para a amostra AEC53 nunca deveria ser superior a  $730 \text{ cm}^{-1}$ . Na amostra AEC59, o problema não surge no valor de  $\Omega^F$ , pois o facto do estado de tensão em profundidade aumentar em direcção à interface  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  poderia justificar o desvio observado, no entanto não serve para explicar um valor da frequência  $\Omega^A$  superior ao do GaN. Conclui-se então que o modelo SCM não descreve coerentemente os espectros de Raman destas duas amostras.

A observação dos espectros experimentais da figura 7.19 fornece informação sobre o grau de transparência das amostras à radiação usada na excitação. Em condições de dispersão Raman não ressonante é então de prever que no caso das amostras menos espessas se estime para o fonão  $A_1(LO)$ , no centro de zona, um valor de frequência próximo daquele que foi medido com uma energia de excitação cuja profundidade de penetração seja da ordem da espessura da amostra. Seguindo este raciocínio, a simulação do espectro de Raman na amostra AEC53 deve prever, para a frequência deste fonão, um valor semelhante ao medido com radiação de  $334 \text{ nm}$  ( $727 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , FWHM  $\sim 23 \text{ cm}^{-1}$ ). A

tabela 7.IV mostra que os parâmetros da simulação de *Fano* são bastante satisfatórios em referência aos valores experimentais do espectro de Raman registado com a linha de laser 334 nm.

Naturalmente que, nas condições de excitação (488 nm = 2.54eV), é previsível que haja uma absorção significativa na amostra AEC59, para a qual se estimou uma energia de *hiato* efectivo de  $E_g^{eff} \sim 2.7$  eV, daí que o  $E_2$  (GaN) não seja visível. Em resultado a frequência do fonão lida directamente no espectro de Raman, registado em tais condições experimentais, não deve diferir substancialmente do valor experimental medido quando usado o comprimento de onda de 334 nm ( $702 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , FWHM  $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ ), onde a profundidade de penetração é bastante mais reduzida. Note-se que esta amostra tem duas regiões, em profundidade, distintas quanto ao estado de relaxação. Logicamente espera-se que o valor da frequência do fonão, medida com a linha a 488 nm, corresponda a uma secção eficaz de dispersão onde já se verifica alguma contribuição de material sujeito a maior compressão biaxial, e daí o desvio para maiores valores de frequência.

Tabela 7.IV - Comparação entre os valores de frequência do fonão  $A_1(LO)$  experimentais ( $\Omega_{experimental}^r$ ) obtidos com um comprimento de onda de 488 nm e os valores obtidos segundo o modelo SCM e de *Fano*.

<i>Amostra</i>	$d_{RBS} \pm 5$ /nm	$x_{RBS}$ %	$c_{XRD}$ /Å	$\Omega_{experimental}^r$ /cm <sup>-1</sup>	<i>Modelo SCM</i>				<i>Modelo de Fano</i>		
					$\Omega^r$	$\Gamma_0$	$\Omega^A$	$l$	$\Omega^r$	$\Delta$	$Q$
					$\pm 1 \text{ cm}^{-1}$		/ Å		$\pm 1 \text{ cm}^{-1}$		
AEC53 <sup>a)</sup>	79	(14-20)	5.268	722	738	19	686	12	726	20	-5.8
S101 <sup>b)</sup>	120	19±0.5	5.316	713	725	6	677	10	717	15	-3.6
			5.282								
AIX1027 <sup>c)</sup>	620	19±1	5.289	711	723	9	677	12	714	13	-4.5
STR59 <sup>b)</sup>	193	24±1	5.302	706	717	10	698	9	709	11	-5.6
			5.306								

<sup>a)</sup>Amostra com segregação de índio à superfície. O valor de  $c$  foi determinado a partir do RSM para o máximo de difracção interceptado por uma linha de iso-composição de ~16%.

<sup>b)</sup>Amostras com dois máximos de difracção relativos ao  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

<sup>c)</sup>Amostra totalmente relaxada.

No caso das amostras S101 e AIX1027, como as duas amostras têm, em profundidade, a mesma composição média, é de prever que, em ambas, a radiação tenha a mesma profundidade de penetração ( $< 400$  nm). Consequentemente esperar-se-ia que a secção eficaz de dispersão Raman fosse idêntica. A diferença na espessura das amostras explicaria o facto do  $E_2$  (GaN) ser apenas visível na amostra S101. Com base nesta reflexão faz todo o sentido que os parâmetros de simulação sejam semelhantes para ambas as amostras, qualquer que seja o modelo, como se veio a verificar. Os valores  $\Omega^F$  e  $\Omega^A$ , da simulação SCM, seriam à partida aceitáveis, caso não fossem conhecidas as propriedades estruturais destas amostras em profundidade. Sabendo que a espessura da amostra AIX1027 é  $\sim 620$  nm e admitindo a hipótese de que, à semelhança do que ocorreu na amostra S101 a amostra AIX1027 tenha relaxado apenas quando excedida a espessura crítica [2], isto significaria que a região sujeita a maior tensão se situa nos primeiros  $\sim 60$  nm de crescimento. Isto é, fora das condições de Raman ressonante, o valor de frequência  $\Omega^F$  estimado pelo SCM só se poderia observar se o fóton incidente fosse retrodisperso a uma profundidade superior a 400 nm. Ora este valor excede o valor de transparência previsto para este comprimento de onda (ver tabela 7.II) e, portanto, o desvio na frequência estimado por este modelo não é concordante com a frequência que se deveria medir numa região da amostra que já está parcialmente relaxada. Para discutir a simulação do espectro de Raman da amostra S101 é importante recordar o estudo realizado nesta amostra e discutido na secção 7.4, onde se demonstrou que o valor da frequência do fonão  $A_1(LO)$  correspondente à região da amostra sujeita a maior tensão correspondia a  $720 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor é inferior ao valor da frequência  $\Omega^F$  estimada pelo SCM ( $\sim 725 \text{ cm}^{-1}$ ) pelo que, para se justificar este último valor seria necessário admitir que a contribuição viria de uma região muito fina da amostra, praticamente pseudomórfica, próxima da interface  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ . Esta interpretação implicaria, necessariamente, a existência de um canal de ressonância que compensasse a reduzida secção eficaz de dispersão Raman. O recurso ao perfil de ressonância apresentado no gráfico da figura 7.12 e as informações complementares conseguidas através das experiências de catodoluminescência [2], mostram que não é razoável admitir um canal de ressonância, nesta condições de excitação, que tenha origem no filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Assim sendo, o que se espera é que, ponderado o efeito da assimetria, se obtenha um valor de frequência próximo do valor medido com a linha de laser de 413 nm, o que se verifica na simulação de *Fano*. Finalmente, para além do desvio elevado na frequência do fonão do centro de zona, a simulação utilizando o SCM nestas amostras não conduz a valores credíveis para a largura a meia altura da componente Raman. Os valores são mais baixos do que os valores medidos para o fonão  $A_1(LO)$  em amostras de GaN de excelente qualidade estrutural, o que não é de prever no caso de um cristal misto. No caso da simulação ao perfil de *Fano* os

valores estão dentro do que se tem medido experimentalmente, quando o espectro de Raman deste fonão é simétrico.

Em suma, mesmo não sendo clara, até este momento, a origem física do contínuo de estados que interage com os fonões  $LO$ , que conduzam a um perfil do tipo *Fano*, na intensidade de dispersão Raman do fonão  $A_1(LO)$  destas amostras, os resultados da simulação com este modelo, nomeadamente o valor da frequência, e a largura a meia altura, surgem mais coerentes na interpretação dos resultados experimentais.

### **7.7 Estudo da relaxação ao longo da direcção de crescimento usando a espectroscopia de Raman**

Até ao momento, a existência, em consequência do processo de crescimento dos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , duma distribuição espacial de regiões com diferentes composições e/ou com diferentes estados de tensão interna, através da espectroscopia Raman, foi apenas inferida indirectamente.

Uma nova pesquisa, entretanto viável, foi levada a cabo com o objectivo de conseguir obter evidências directas da variação da frequência do fonão, em profundidade, recorrendo apenas à espectroscopia Raman. Para isso, submeteu-se um conjunto de amostras, crescidas acima da espessura crítica, a um processo de ataque químico, utilizando uma solução fundida de NaOH/KOH no ponto eutético (230°C). As amostras foram crescidas em ciclos consecutivos de 25 (amostra STR116), 50 (amostra STR117) e 100 minutos (amostra STR115). A partir da amostra STR115 foram preparadas duas amostras, aqui designadas de STR115-E30s e STR115-E60s, e que correspondem a períodos de ataque químico de 30 e 60 segundos, respectivamente. Uma terceira amostra (STR117-E30s) foi preparada submetendo a amostra STR117 à acção química da solução durante 30 s. Este processo foi executado na Universidade de Strathclyde. O tipo de ataque químico que se adoptou, tem sido utilizado em amostras de GaN, para deduzir o tipo de polaridade da superfície [82] e para colocar em evidência defeitos estruturais [83]. Contudo, à data da realização deste trabalho, nunca tinha sido aplicado aos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . A taxa média de remoção química ( $\sim 4$  nm/s) neste material foi muito superior às registadas em amostras de GaN, crescidas em substratos de safira, cuja superfície termina com átomos de Ga [82].

A espectroscopia electrónica de varrimento foi utilizada para inspeccionar o efeito do ataque químico na morfologia da superfície. Na figura 7.23 pode-se comparar a morfologia da superfície das amostras STR117 e STR115 antes e depois do ataque químico.



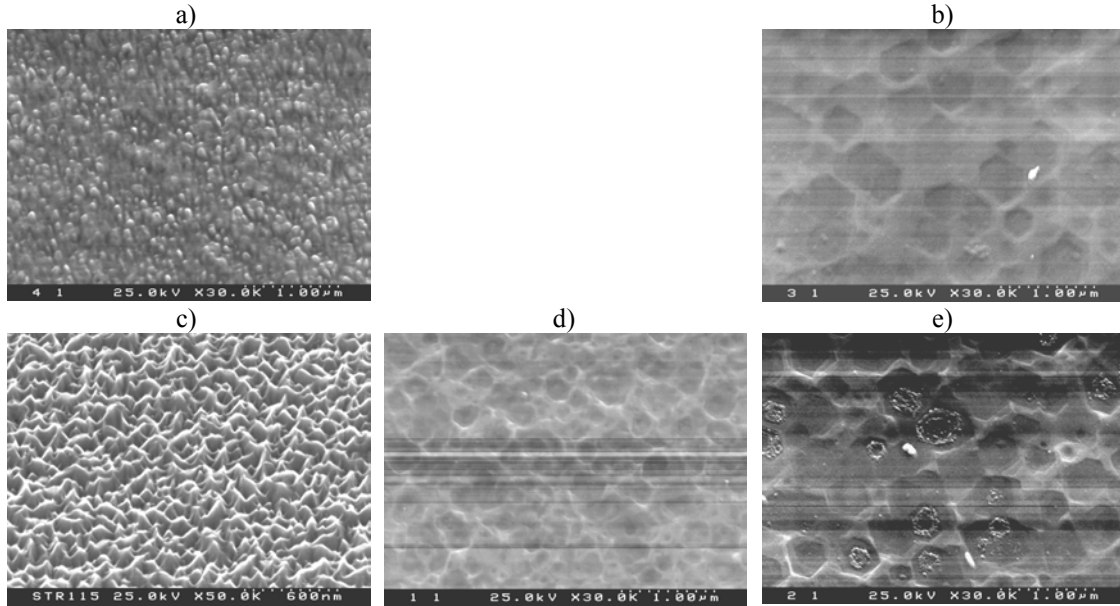


Figura 7.23 - Imagens da superfície das amostras adquiridas por espectroscopia electrónica de varrimento: a) amostra STR117; b) B-E30s; c) amostra STR115; d) C-E30s; e) C-E60s.

Na figura 7.24 a) comparam-se os espectros de Raman das amostras, STR115 ( $t \sim 240$  nm), STR115-E30s ( $t \sim 55$ nm), e STR116 ( $t \sim 60$  nm), observados quando utilizada uma energia de excitação de 3.71 eV. Antes do ataque químico a frequência do fonão  $A_1(\text{LO})$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  localiza-se a  $700 \text{ cm}^{-1}$ , valor que corresponde, num filme relaxado, a  $x = 0.24$ , quando utilizada a relação  $\Omega_0(x) = (736 \pm 1) - (149 \pm 2)x$ , estabelecida na secção 7.5. É visível, na região de menores frequências do espectro deste fonão, a já discutida componente  $S$ . Após o ataque químico esta componente deixa de ser visível, o que sugere que esta esteja eventualmente associada à região do filme mais próxima da superfície.

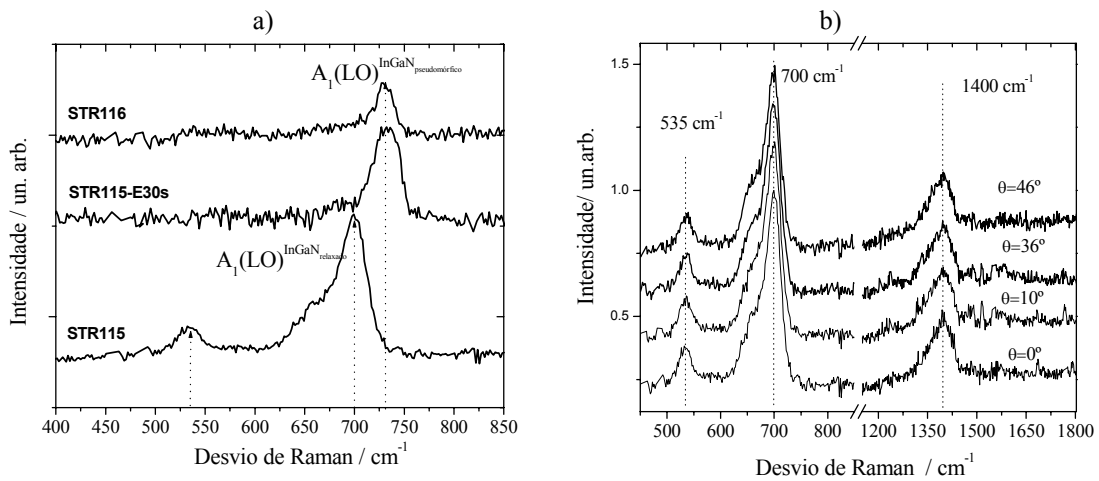


Figura 7.24 - a) Espectro de macro-Raman, adquiridos à  $T_{\text{amb}}$  com um c.d.o. de excitação de 334 nm (3.71 eV) com  $\theta = 0^\circ$ ; b) Estudo do efeito dispersivo no fonão  $A_1(\text{LO})$  na amostra STR115, nas mesmas condições experimentais.

Para eliminar a hipótese desta componente surgir devido a efeitos dispersivos consequentes da morfologia 3D da superfície, fez-se variar o ângulo de incidência entre  $0^\circ$  e  $46^\circ$ , cujos espectros se mostram na figura 7.24 b). O efeito dispersivo deveria conduzir a uma contribuição para valores de frequências superiores à do fonão  $A_1(LO)$ , no entanto, como se pode constatar, não é visível, dentro da resolução experimental, qualquer alteração no espectro de Raman com a variação angular. Este comportamento, vem reforçar a ideia, já antes avançada, de que a componente S resulta da activação da densidade de estados de fonões [23], associada à elevada densidade de defeitos estruturais, que se espera existirem na região do filme próxima da superfície, e que são responsáveis pelo processo de relaxação do filme.

Depois do ataque químico, na amostra STR115-E30s, observa-se que o fonão  $A_1(LO)$  sofre um desvio para maiores frequências, fixando-se a  $731\text{ cm}^{-1}$ . A frequência do fonão é agora próxima do valor medido no caso das amostras pseudomórficas. Este facto vem provar, de forma inequívoca, que na amostra STR115 existem duas regiões que diferem no estado de tensão: uma região relaxada próxima da superfície e outra localizada mais próxima da interface  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , que cresceu coerente com o substrato de GaN. Conclui-se então, que a amostra STR115 não relaxou uniformemente ao longo da direcção de crescimento.

A história do crescimento deste conjunto de amostras faz pensar que a amostra STR115-E30s ( $t \sim 55\text{ nm}$ ) seja bastante semelhante à amostra STR116 ( $t \sim 60\text{ nm}$ ), crescida abaixo da espessura crítica, e por esta razão foi incluído também o espectro de Raman desta na figura 7.24 a). Apesar de diferirem na FWHM, constata-se que o fonão  $A_1(LO)$ , em ambas as amostras, tem praticamente o mesmo valor de frequência. O espectro do fonão da amostra STR115-E30s tem uma largura a meia altura elevada,  $\sim 35\text{ cm}^{-1}$ , o que se julga estar associado à degradação da superfície consequente do ataque químico. Em virtude das amostras STR115-E60s e STR117-30s terem uma espessura extremamente reduzida ( $\sim 10\text{ nm}$ ) não foi possível extrair sinal de Raman excitando com a energia de  $3.71\text{ eV}$ , pois a secção eficaz de dispersão é, nesta condições, muito baixa.

Uma referência breve a uma componente bem visível no espectro de Raman da amostra STR115, que surge na região espectral onde se esperaria observar o fonão  $E_{2h}$  do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Nos trabalhos até agora publicados, apenas no caso de amostras muito espessas ( $> 1\text{ }\mu\text{m}$ ) [4, 7, 33] foi observada experimentalmente uma componente espectral, nesta região, cujos autores atribuíram ao modo  $E_{2h}$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Contudo, a dependência da frequência deste modo com a fracção molar  $x$  não está ainda estabelecida. Nos trabalhos de D. Alexon *et al* [6] e T. Sugiura *et al* [7] observou-se que quando  $x$  é elevado a frequência do modo  $E_{2h}$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  afasta-se do comportamento a um modo. O valor de frequência medido na amostra STR115 é de  $535\text{ cm}^{-1}$ , o qual não corresponde ao valor

esperado para  $x = 0.24$  se interpolados os valores dos fonões  $E_{2h}$  do GaN e do InN, caso o comportamento fosse a um modo.

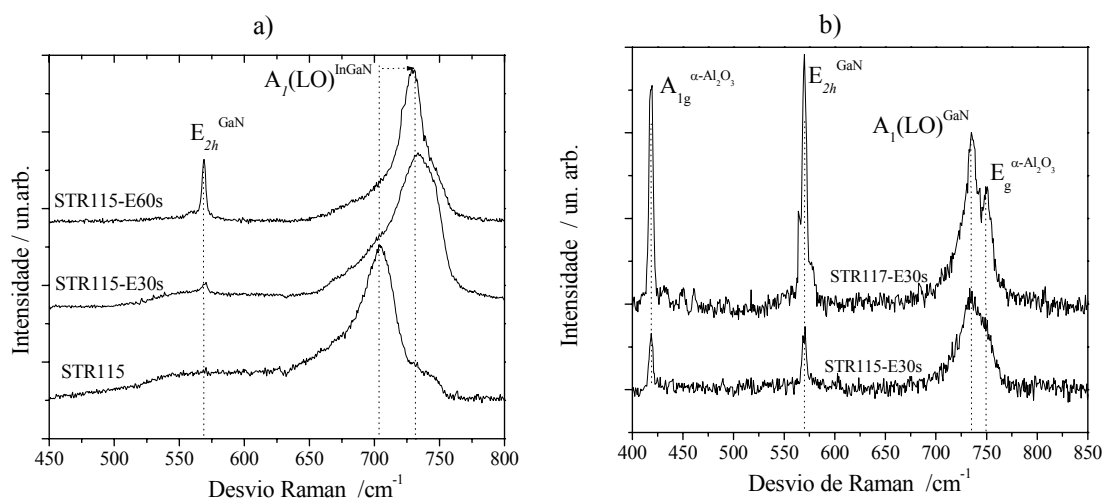


Figura 7.25: a) Espectros de micro-Raman, adquiridos à  $T_{amb}$  com um c.d.o. de excitação de 457.9 nm (2.71 eV); b) Espectros de macro-Raman, adquiridos à  $T_{amb}$  com um c.d.o. de excitação de 406. nm (3.0 eV)

Naturalmente que, a avaliação geral das evoluções do espectro de Raman com a redução sequencial de espessura das amostras, exigia a observação do espectro de Raman das amostras mais finas, a STR115-E60s e STR117-E30s. Era então fundamental trabalhar em condições próximas da ressonância, o que foi possível, mudando a energia de excitação para 2.71 eV. Esta energia de excitação foi seleccionada a partir do espectro de excitação da luminescência da amostra STR117-E30s (figura 4.10 do capítulo quatro). Os espectros de Raman, registados nestas condições, encontram-se na figura 7.25. Começando por discutir a amostra STR115, sem ataque químico, vê-se que o espectro do fonão  $A_1(LO)$  alarga e sofre um ligeiro desvio para maiores frequências relativamente ao valor medido quando usada a radiação de 3.71 eV (ver figura 7.24 a)). Esta alteração é muito provavelmente consequência duma contribuição maior, para a secção eficaz de dispersão, de regiões mais heterogéneas devido a, nestas condições de excitação, a profundidade de penetração da radiação aumentar. Um nova componente, não observada quando usada a radiação UV, aparece a  $731\text{ cm}^{-1}$ . A possibilidade desta componente espectral ser, eventualmente, procedente do substrato de GaN/safira foi investigada, usando uma energia de excitação a 3.0 eV. Nestas condições conseguiu-se, nas amostras STR115-E30s e STR115-E60s, individualizar o fonão  $A_1(LO)$  do GaN e o fonão  $E_g$  safira e caracterizá-los quanto à respectiva frequência e FWHM.

Os espectros de Raman da figura 7.25 b) mostram que na amostra STR117-E30s, são perfeitamente identificados dois fonões, o  $A_1(LO)$  do GaN a  $734 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e o  $E_g$  da safira a  $750 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , ambos com uma FWHM  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ . Apesar de na amostra STR115-E30s, mais espessa, estes fonões não estarem resolvidos, verificou-se que a banda

espectral observada é decompontível em duas *lorentzianas*, cujos parâmetros, frequência e FWHM, coincidem, respectivamente, com os dos fonões do GaN e da safira medidos na amostra STR117-30s. Perante estes factos, concluiu-se que os fonões do GaN e da safira, não são a contribuição principal da componente que se observa a  $\sim 731 \text{ cm}^{-1}$ , nos espectros adquiridos excitando as amostras a 2.71 eV, pois nesse caso era de esperar que o fonão observado na amostra STR115-E60s surgisse a frequências superiores a  $731 \text{ cm}^{-1}$ , dado nesta amostra a redução de espessura ter sido considerável ( $\sim 96 \%$ ). Contudo, é interessante observar que, após o ataque químico, a frequência do fonão, em ambas as amostras, desvia-se para maiores frequências e posiciona-se a  $731 \text{ cm}^{-1}$ , valor que coincide com o esperado para um filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pseudomórfico. Assim parece evidente que a pequena contribuição a  $731 \text{ cm}^{-1}$ , visível na amostra antes do ataque químico, tem origem numa região mais próxima da interface com o substrato de GaN, que está praticamente pseudomórfica. Note-se que, apesar do fonão  $A_1(\text{LO})$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ter o mesmo valor de frequência nas amostras STR115-E30s e STR115-E60s, é evidente a redução que se verifica na largura a meia altura do fonão  $A_1(\text{LO})$  do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , quando se observa uma região do filme mais próxima da interface  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{GaN}$ . Estes resultados mostram que durante a formação das primeiras monocamadas, o filme cresceu coerente com a camada de GaN, e é bastante homogêneo.

Assumindo que ambas as amostras STR117 e STR115, sofreram o mesmo processo de relaxação durante o crescimento, é de esperar que as amostras STR117-30s e STR115-60s sejam idênticas, uma vez que têm espessuras semelhantes ( $\sim 10 \text{ nm}$ ). Os espectros de Raman da figura 7.26, obtidos para ambas as amostras, nas mesmas condições de excitação, vêm confirmar este pressuposto: o filme da amostra STR117-E30s está também pseudomórfico. Deste modo consegue-se encontrar uma consistência interna nos resultados experimentais de Raman.

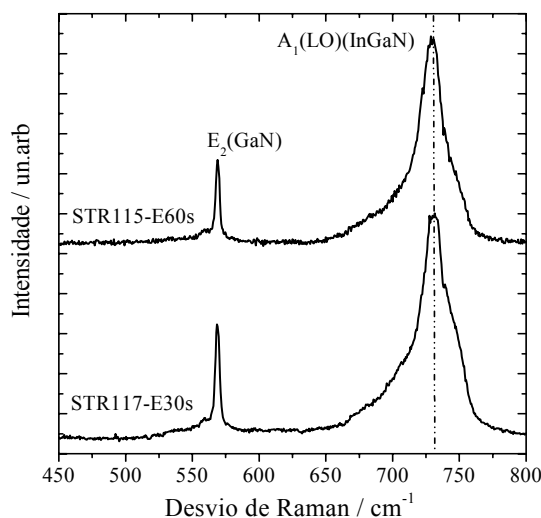


Figura 7.26 - Espectro de micro-Raman, adquiridos à  $T_{amb}$  com um c.d.o. de excitação de 457.5 nm.

Para que não restassem quaisquer dúvidas quanto à formação, nas amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , de duas regiões distintas ao nível do estado de tensão interna residual, ao longo da direcção de crescimento, foram feitos estudos adicionais por difracção de raios X na amostra STR115-E30s e comparados com os da amostra STR115, a amostra a partir da qual se preparou a primeira. Na figura 7.27, comparam-se os mapas de espaço recíproco nas amostras STR115-E30s e STR115.

O mapa de espaço recíproco da amostra STR115-E30s (figura 7.27 a)) mostra que o máximo de difracção correspondente ao  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  surge localizado sobre a linha pseudomórfica, imediatamente abaixo do máximo de difracção do GaN. No mapa da amostra STR115 (figura 7.27 b)), para além de um máximo de difracção intenso sobre a linha de relaxação, associado ao filme  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , é também visível um pico de difracção menos intenso sobre a linha pseudomórfica, indicando que uma porção residual do filme está coerente com o GaN. Comparando o mapa do espaço recíproco da amostra STR115 com o obtido após o ataque químico de 30 segundos (amostra STR115-30s), pode-se concluir que a camada de filme que não foi removida corresponde ao máximo de difracção, já então visível na amostra STR115, sobre a linha pseudomórfica. Estes resultados concordam em absoluto com interpretação dada anteriormente, usando apenas a espectroscopia de Raman, em que se demonstrou a ocorrência de uma relaxação não uniforme ao longo da direcção de crescimento nos filmes crescidos acima da espessura crítica.

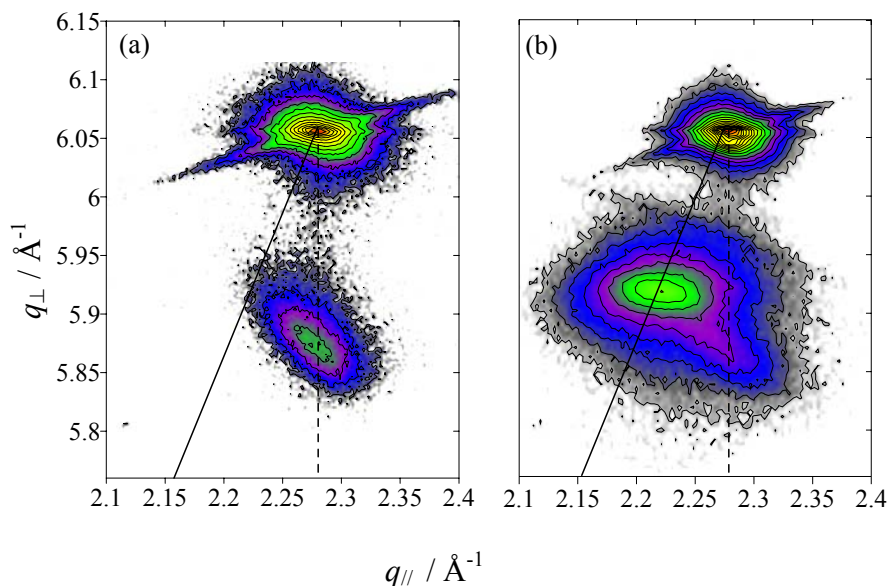


Figura 7.27 - Mapa de espaço recíproco obtido para amostra STR115-E30s (a) e para a amostra STR115 (b), a partir do espectro de difracção de raios X, registado usando o plano assimétrico de reflexão (10  $\bar{1}$  5). As linhas a tracejado e a cheio representam, respectivamente, a linha pseudomórfica e a de relaxação.

Em resumo, neste capítulo foi apresentado um estudo exaustivo dos espectros de Raman observados em amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , onde diferentes aspectos ligados ao fenómeno de dispersão Raman, tais como polarização e ressonância, foram explorados.

Com a associação de outras técnicas de caracterização estrutural e óptica à espectroscopia Raman, conseguiu-se separar os efeitos da tensão e da composição na frequência do fonão  $A_1(LO)$ , o que constituiu um avanço significativo no estudo da dinâmica de rede deste material.

Uma vez separada a contribuição do substrato e isolados os efeitos da tensão e da composição, demonstrou-se existir um bom acordo entre os resultados experimentais e o modelo teórico. Este previa para a frequência do fonão  $A_1(LO)$  da liga (relaxada) uma dependência linear com a composição entre os valores da frequência, do mesmo fonão, nos binários GaN e InN. Foi ainda analisado o comportamento deste fonão em amostras pseudomórficas, com diferentes composições, e os resultados mostraram que, para  $x \leq 11\%$  a frequência do fonão é independente da composição. Este efeito é explicado tendo em conta que, até este valor de composição, a diminuição esperada no valor da frequência é cancelada pelo aumento resultante da amostra estar sujeita a uma tensão elevada.

Pela primeira vez, foi aplicada a técnica de ataque químico para caracterizar em profundidade este material, a partir do comportamento do fonão  $A_1(LO)$ . Conhecido o comportamento da frequência deste com a composição em amostras relaxadas e pseudomórficas, foi possível, utilizando apenas a técnica de Raman, demonstrar a ocorrência de heterogeneidades ao nível da composição e do estado de tensão ao longo da direcção de crescimento nos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

## 7.8 Bibliografia

- 1 J. Frandon, F. Demangeot e M. A. Renucci, em *Optoelectronic Properties Of Semiconductors and Superlattices*, editado por M. O. Manasreh, H. X. Jing, Taylor & Francis Books, Inc, vol. 13 (2002) p. 333.
- 2 S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, K. P. O'Donnell, E. Alves, N. Franco e A. D. Sequeira, Appl. Phys. Lett. 81, 1207 (2002).
- 3 S. Pereira, em, *Structural and Optical Characterization of Light Emitting InGaN/GaN Epitaxial Layers*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro (2005).
- 4 H. Harima, E. Kurimoto, Y. Sone, S. Nakashima, S. Chu, A. Ishida e H. Fujiyasu, Phys. Stat. Sol. (b). 216, 785 (1999).
- 5 D. Behr, R. Niebuhr, H. Obloh, J. Wagner, K. H. Bachem e U. Kaufmann, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 468, 213 (1997).

- 6 D. Alexson, L. Bergman, R. J. Nemanich, M. Dutta, M. A. Strosio, C. A. Parker, S. M. Bedair, N. A El-Masry e F. Adar, *J. Appl. Phys.* 89, 798 (2001).
- 7 T. Sugiura, Y. Kawaguchi, T. Tsukamoto, H. Andoh, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu e N. Sawaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.* 40, 5955 (2001).
- 8 D. Behr, J. Wagner, A. Ramakrishnan, H. Obloh e K.-H. Bachem, *Appl. Phys. Lett.* 73, 241 (1998).
- 9 N. Wieser, O. Ambacher, H.-P. Felsl, L. Görgens e M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3981 (1999).
- 10 D. J. Gardiner, em *Practical Raman Spectroscopy*, editado por Gardiner and Graves, Springer Verlag, Berlim (1989).
- 11 M. Grimsditch e M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (b)*. 102, 155 (1980).
- 12 D. D. Ragan, R. Gustavsene e D. Schiferl, *J. Appl. Phys.* 72, 5539 (1992).
- 13 R. J. Nemanich e S. A. Solin, *Phys. Rev. B.* 20, 392 (1979).
- 14 Alka Ingale e K. C. Rustagi, *Phys. Rev. B.* 58, 7197 (1998).
- 15 P. Y. Yu e M. Cardona, em *Fundamentals of Semiconductors*, 1ª ed., Springer-Verlag, New York (1996).
- 16 S. P. S. Porto e R. S Krishnan, *J. Chem. Phys.* 47, 1009 (1967).
- 17 L. Siozade, L. Leymarie, P. Disseix, A. Vasson, M. Mihailovic, N. Granjean, M. Leroux e J. Massies, *Sol. Stat. Commun.* 115, 575 (2000).
- 18 C. Sasaki, H. Naito, M. Iwata, H. Kudo, Y. Yamada, T. Taguchi, T. Jyouichi, H. Okagawa, K. Tadamoto e H. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 93, 1642 (2003).
- 19 R. Loundon, *Advan. Phys.* 13, 423 (1964).
- 20 P. Perlin, C. J.–Carillon, J. P. Itie, A. S. Miguel, I. Grzegory e A. Polian, *Phys. Rev. B.* 45, 83 (1992).
- 21 T. Azuhata, T. Sota, K. Suziki e S. Nakamura, *J. Phys.: Condens. Matter* 7, L129 (1995).
- 22 H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. P. Litvinchuk, A. Hoffmann e C. Thomsen, *Phys. Rev. B.* 55, 7000 (1997).
- 23 V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky e R. A. Evarestov. *Phys. Rev. B.* 58, 12899 (1998).
- 24 G. Irmer, V. V Toporov, B. H. Bairamov e J. Monecke, *Phys. Stat. Sol. (b)* 119, 595 (1983).
- 25 T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide e K. Manabe, *J. Appl. Phys.* 75, 1098 (1994).
- 26 D. Kirillov, H. Lee e J. S. Harris, Jr, *J. Appl. Phys.* 80, 4058 (1996).
- 27 G. Popovici, Y. Xu, A. Botchakarev, W. Kim, H. Tang, A. Salvador, H. Morkoç, R. Strange e J. O. White, *J. Appl.* 82, 4020 (1997).

- 28 H. Harima, H. Sakashita, T. Inoue e S. Nakashima, J. Cryst. Growth 189, 672 (1998).
- 29 N. Wiser, M. Klose, R. Dassow, F. Sholz e J. Off, J. Cryst. Growth 189, 661 (1998).
- 30 D. Hofmann, D. Kovalev, G. Steud, B. K. Meyer, A. Hoffman, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprom, H. Amano e I. Akasaki, Phys. Rev. B. 52, 16702 (1995).
- 31 R. Armitage, W. Hong, Q. Yang, H. Feick, J. Gebauer, E. R. Weber, S. Hautakangase e K. Saarinen, Appl. Phys. Lett. 82, 3457 (2003).
- 32 F. Demangeot, em *Spectrometrie Raman des excitations elementares et leurs couplage dans les nitrures d'Elements III à large band Interdite*, Tese de Doutorado, Laboratoire de Physique des Solides ESA 5477-Universidade Paul Sabatier, Toulouse (1998).
- 33 A. Kaschner, H. Hoffman, C. Thomsen, T. Böttcher, S. Einfeldt e D. Hommel, Phys. Stat. Sol. (a) 179, R4 (2000).
- 34 B. Monemar, Phys. Rev. B. 10, 676 (1974).
- 35 V. Y. Davydov, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. D. Petrikov, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, M. B. Smirnov e T. Inushima, Appl. Phys. Lett. 75, 3297 (1999).
- 36 P. Revesze e J. Li em *Microanalysis of Solids*, editado por B. G. Yacobi, D. B. Holt, C.L Kazmuski, Plenum Press, New York (1994).
- 37 L. R. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B. 9, 344 (1985).
- 38 S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell C. Trager-Cowan, F. Sweeney e E. Alves, Phys. Rev. B. 64, 205311 (2001).
- 39 J. A. Leavitt, L. C. McIntyre, Jr e M. R. Weller em *Hand Book Of Modern Ion beam Materials analysis*, Cap. IV, editado por J. R. Tesner e M. Nastasi, Materials Research Society, Pittsburg, PA, (1995) p. 37.
- 40 M. F. Wu, A. Vantomme, H. Pattyn, G. Langouche, Qing. Yang e Qimi. Yang, J. Appl. Phys. 80, 5713 (1996).
- 41 S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira e N. Franco, Appl. Phys. Lett. 79, 1432 (2001); *ibidem* 80, 337 (2002).
- 42 F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, H. S. Sands, D. N. Batchelder, O. Briot e S. Ruffenach- Clur, Sol. Stat. Commun. 109, 519 (1999).
- 43 R. Martin e L. M. Falicov, em *Light Scattering in Solids I*, editado por M. Cardona, 2ª ed., Topics in Appl. Phys., vol. 8, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1983) p. 80.
- 44 Karl W. Böer, em *Survey of Semiconductors physics-ElectronseOthers Particles in Bulk Semiconductors*, Van Nostrand Reinhold, New York (1990) p. 702.
- 45 C. Kittel, em *Introduction to Solid State Physics*, 7ª ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1996).



- 46 T. Inushima, M. Higashiwaki e T. Matsui, Phys. Rev. B. 68, 235204 (2003).
- 47 A. Kasic, M. Schubert, Y. Saito, Y. Nanishi e G. Wagner, Phys. Rev. B. 65, 115206 (2002).
- 48 C. Persson, R. Ahuja, A. F. da Silva e B. Johansson, J. Phys.: Condens. Matter 13, 8945 (2001).
- 49 T. L. Transley, em *Properties of Group III nitrides*, editado por J. H. Edgar, Inspec, London (1994) p. 39.
- 50 C. P. Foley e T. L. Transley, Phys. Rev. B. 33, 1430 (1986).
- 51 Y. C. Yeo, T. C. Chong e M. F. Li, J. Appl. Phys. 83, 1429 (1998).
- 52 S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, E. Alves, N. Franco e A. D. Sequeira, Appl. Phys. Lett. 78, 2137 (2001).
- 53 J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J.W. Ager III, E. E. Haller, H. Lue e W. J. Schaff, Appl. Phys. Lett. 80, 4741 (2002).
- 54 M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, L. T. Romano, B. S. Krusore e N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett. 93, 4340 (2003).
- 55 M. Cardona e G. Güntherodt, em *Light Scattering in Solids II*, editado por M. Cardona e G. Güntherodt, 2ª ed., Topics in Appl. Phys., vol. 50, Springer-Verlag, New York (1982).
- 56 K. P. O'Donnell, J. F. W. Mosselmans, R. W. Martin, S. Pereira e M. E. White, Mat. Sci. Eng. J. Phys.: Condens. Matter 13, 6977 (2001).
- 57 F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, O. Briot, B. Gil e R. L. Aulombard, Sol. Stat. Commun. 00, 207 (1996).
- 58 M. Shuster, P. Gervais, B. Jobst, W. Höslér, R. Averbeck, H. Riechert, A. Iberl e R. Stömmér, J. Phys. D: Appl. Phys. 32, A56 (1998).
- 59 D. J. Dunstan, J. Materials Science, Materials in Electronics 8, 337 (1997).
- 60 W. Paszkowicz, Power Diff. 14, 258 (1999).
- 61 T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh e I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L1454 (1992).
- 62 A. F. Wright, J. Appl. Phys. 82, 2833 (1997).
- 63 S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, e I. M. Watson, Phys. Stat. Sol.(b) 228, 59 (2001).
- 64 S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, I. M. Watson e C. J. Deatcher, Appl. Phys. Lett. 80, 3500 (2002); *ibidem* 81, 3913 (2002).
- 65 C. A. Parker, J. C. Bedair, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu e N. A. El-Masry, Appl. Phys. Lett., 75, 2776 (1999).
- 66 C. J. Deatcher, C. Liu, S. Pereira, M. Lada, A. G. Cullis, Y. J. Sun, O. Brandt e I. M. Watson, Semicond. Sci. Technol. 18, 212 (2003).

- 67 S. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars e W. Seifert, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L431 (1998).
- 68 X. H. Wu, C. R. Elsass, A. Abare, M. Mack, S. Keller, P. M. Petroff e S. J. Rosner, *Appl. Phys. Lett.* 72, 692 (1998).
- 69 Y. Chen, T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, N. Yamada, Y. Kaneko e S. Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 72, 710 (1998).
- 70 H. Grille, C. Schnittler e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B.* 61, 6091 (2000).
- 71 L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- 72 B. Jusserand e J. Sapriel, *Phys. Rev. B.* 24, 7194 (1981).
- 73 P. Parayanthal e F. H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.* 20, 1822 (1984).
- 74 J. L. Shen, I. M. Chang, Y. M. Shu, Y. F. Chen, S. Z. Chang e S. C. Lee, *Phys. Rev. B.* 50, 1678 (1994).
- 75 L. Bergman, M. D. Bremser, W. G. Perry, R. F. Davis, M. Dutta e R. J. Nemanich, *Appl. Phys Lett.* 71, 2157 (1997).
- 76 Z. C. Feng, W. Wang, S. J. Chua, P. X. Zhang, K. P. J. Williams e G. D. Pitt, *J. Raman Spectrosc.* 32, 840 (2001).
- 77 A. Ingale e K. C. Rustag, *Phys. Rev. B.* 58, 7197 (1998) (*e referências incluídas*).
- 78 W. S. Li, Z. X. Shen, D. Z. Shen e X. W. Fan, *J. Appl. Phys.* 84, 5198 (1998).
- 79 G. P. Srivastava, em *The Physics of Phonons*, editado por Adam Hilger, New York (1990).
- 80 T. Inushima, M. Higashiwaki e T. Matsui, *Phys. Rev. B.* 68, 235204 (2003).
- 81 S. Nakajima, Y. Toyozawa, R. Abe, em *The Physics of Elementary Excitations*, Springer Series in Solid-State Sciences 12-Spring-Verlag, New York, 1980, p. 127.
- 82 J. L. Rouviere, J. L. Weyher, M. S.-Eggebert e S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* 73, 668 (1998).
- 83 J. L. Weyher, P. D. Brown, J. L. Rouviere, T. Wosinski, A. R. A. Zauner e I. Grzegory, *J. Cryst. Growth* 210, 151 (2000).

## Capítulo 8 Emissões intra-iónicas em amostras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ implantadas com Érbio

### 8.1 Introdução

Desde 1987 que os semicondutores dopados com o ião trivalente de érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) têm sido alvo de uma investigação intensa com vista ao desenvolvimento de amplificadores ópticos e como potenciais fontes de radiação a  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ . Esta emissão é particularmente interessante pois coincide com o comprimento de onda ao qual a fibra de sílica, geralmente usada nas comunicações ópticas, tem perdas menores [1]. No entanto o interesse na pesquisa abrandou quando se constatou que a intensidade da fotoluminescência a  $\sim 1.5 \mu\text{m}$  diminuía em várias ordens de grandeza entre 77 K e a  $T_{\text{amb}}$ , quando o ião  $\text{Er}^{3+}$  era incorporado em materiais com energia de *hiato* baixa, tais como Si [2 - 5], GaAs [6-9] e InP [9], comportamento este que comprometia o desenvolvimento de aplicações práticas.

Um novo ímpeto surge no âmbito da investigação da luminescência relativa ao  $\text{Er}^{3+}$  em semicondutores, com a verificação experimental da redução significativa da extinção térmica, quando o ião é inserido em semicondutores com energia de *hiato* elevado, tais como o  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  [10], o 6H-SiC [11] e o GaN [12], quando a energia de excitação é superior à respectiva energia de *hiato*. O conhecimento até então adquirido no Si implantado com  $\text{Er}^{3+}$  [13] acerca do papel desempenhado pela adição de outros dopantes, na redução da extinção térmica da emissão a  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , motivou estudos semelhantes neste tipo de semicondutores. Em particular, tem-se investigado o efeito da implantação combinada do  $\text{Er}^{3+}$  com vários dopantes como o oxigénio (O), o flúor (F), o carbono (C) [14 - 16] e o magnésio (Mg) [17], para diferentes condições de excitação.

O  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  apresenta-se à priori como um material bastante promissor para incorporar o ião  $\text{Er}^{3+}$ , atendendo à elevada performance exibida pelos dispositivos baseados em estruturas múltiplas de GaN/ $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  [18]. A activação óptica dos iões na rede, tem como consequência a abertura da gama espectral de operacionalidade dos díodos emissores de luz, lasers e detectores, que passa a ser do infravermelho (IR) próximo até ao ultravioleta (UV).

O estudo exposto ao longo deste capítulo teve como objectivo principal avaliar a receptividade da rede cristalina do  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  à incorporação deste tipo de iões opticamente activos, usando a técnica de implantação iónica, e assim abrir perspectivas de trabalho

futuro neste material. Antes de apresentar e discutir os resultados experimentais propriamente ditos, serão abordados sucintamente alguns dos aspectos teóricos considerados relevantes para compreender o formalismo comumente utilizado na descrição das transições intra-iônicas do ião  $\text{Er}^{3+}$ .

## 8.2 Configuração electrónica do ião livre $\text{Er}^{3+}$ : termos espectrais

O Er pertence ao grupo dos lantanídeos (IIIA), um dos grupos das designadas *terras raras*, das quais fazem parte também os actinídeos. Os lantanídeos, bem como os actinídeos, são também chamados de elementos de *transição interna*, em virtude do preenchimento das camadas electrónicas  $4f$  e  $5f$ , respectivamente.

No seu estado neutro, os átomos dos lantanídeos possuem a configuração electrónica do xénon (Xe),  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ , com dois ou três electrões exteriores ( $6s^2$  ou  $5d^1 6s^2$ ). No caso do Er a configuração electrónica é  $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$ .

Os lantanídeos podem ser ionizados pela remoção sucessiva dos electrões, sendo o estado de ionização trivalente (+3) correspondente à configuração  $[\text{Xe}] 4f^N$  ( $N$  é o número de electrões na camada em preenchimento), o estado preferencial em toda a série. Assim, ao catião  $\text{Er}^{3+}$  corresponde à configuração  $[\text{Xe}] 4f^{11}$ .

À medida que as orbitais  $4f$  vão sendo preenchidas, tornam-se mais deslocalizadas e diminui a sua eficácia para blindar a carga nuclear. Este efeito é conhecido como a *contração* dos lantanídeos com o aumento da carga nuclear ao longo da série [19], que juntamente com a blindagem das camadas completas  $s^2 p^6$  contribui para que a camada  $4f$  se comporte como uma camada interna, cujos electrões têm pouca tendência para participar em ligações químicas. Consequentemente, o ambiente químico que rodeia quer os átomos quer os iões dos lantanídeos não influencia significativamente as transições electrónicas intra- $4f$ , e os espectros de absorção e emissão, a baixas temperaturas, apresentam uma natureza *quasi*-atómica, caracterizados por linhas espectrais estreitas e bem definidas.

Dentro da aproximação do campo central, cada electrão  $i$ , é tratado como uma partícula independente, movendo-se no campo electrostático do núcleo (considerado estacionário) e dos restantes  $N-1$  electrões e o campo é assumido como sendo a média temporal relativa ao movimento dos  $N-1$  electrões (desprezando-se a correlação com a coordenada  $\vec{r}_i$  do electrão), e por essa razão simétrico [20]. Nesta aproximação, a energia de um átomo é inteiramente determinada pela atribuição dos números quânticos principal ( $n$ ) e orbital ( $l$ ) para todos os electrões [21].

Para calcular os níveis de energia dos electrões num átomo ou num ião *terra-rara* livre deve-se incluir, para além da interacção electrostática entre pares de electrões, as interacções magnéticas das quais a interacção *spin-órbita* é predominante.

Geralmente as interacções mais fortes entre os  $N$  electrões pertencentes a um átomo são as repulsões electrostáticas. Estas repulsões afectam o momento angular orbital mas não o momento angular de spin. Nesta situação é geralmente usado o processo de acoplamento designado por  $LS$  ou de *Russell-Saunders*, que é um dos mais convenientes do ponto de vista prático. Segundo este, o momento angular orbital total  $L$  do átomo resulta do acoplamento de todos os momentos angulares orbitais  $l_i$ , tal que

$$L = \sum_i l_i \quad (8.1)$$

e de forma semelhante o momento angular de spin do átomo é

$$S = \sum_i s_i . \quad (8.2)$$

Nas condições em que apenas as interacções Coulombianas são consideradas, as funções de onda e os estados quânticos podem ser descritos pelo conjunto de quatro números quânticos ( $L, S, M_L, M_S$ ), onde  $M_L$  e  $M_S$  correspondem respectivamente, às componentes dos momentos angular orbital e de spin, na direcção do eixo  $z$ .

O nível de energia correspondente a cada conjunto de números  $LS$  é chamado de *termo espectral (multiplete)*, representado por  $^{2S+1}L$ . A notação utilizada para designar os estados do momento angular orbital  $L$  é [21]:

L=	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10...
	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N...

Ainda que pequena, a contribuição devida à interacção *spin-órbita*, conduz ao desdobramento do termo  $LS$ , resultante do acoplamento dos momentos angulares orbital e de spin entre si. O resultado é o momento angular total  $J$  do átomo, o qual pode tomar valores entre

$$L + S \leq J \leq |L - S|. \quad (8.3)$$

Quando  $L \geq S$ , o número de componentes de  $J$  é dado pela multiplicidade de spin ( $2S+1$ ). Se  $L < S$  então o número de componentes acessíveis a  $J$  é ( $2L+1$ ). Finalmente tem-se a notação completa de um termo espectral que se representa por  $^{2S+1}L_J$ .

No acoplamento  $LS$  puro, a estrutura do multiplete do estado fundamental é apenas determinada pelo acoplamento *spin-órbita*. Nos lantanídeos, os multipletos do estado

fundamental são geralmente estados  $LS$  90% puros e a perturbação devida aos multipletos de maior energia é fraca [19].

A tabela 8. I contém os termos com configuração  $f^3$  e  $f^{11}$  [21] que, de acordo com o teorema de equivalência de Pauli [19] são equivalentes. Note-se que se optou pela notação abreviada da configuração electrónica, onde se omite as camadas completas da configuração de gás nobre.

Tabela 8.I - Multipletos das configurações  $f^3$  e  $f^{11}$  [21].

Mutipletos	Número total de multipletos
${}^2P_{\frac{3}{2}} {}^2D_{\frac{3}{2}} {}^2F_{\frac{5}{2}} {}^2G_{\frac{7}{2}} {}^2H_{\frac{9}{2}} {}^2IKL^O *$	${}^4SDFGI^O$
	17

\*os números indicados sob cada letra maiúscula indicam o número de multipletos com a mesma configuração LS. O índice superior à direita indica a paridade. O símbolo O identifica paridade ímpar e ausência deste significa que o termo tem paridade par.

Como se pode verificar pela tabela 8.I, para as configurações indicadas existem termos que têm os mesmos valores de  $L$  e  $S$ . Justifica-se então a introdução de outros números quânticos, aqui representados genericamente por  $\alpha$ , que permitam distinguir cada um desses termos, ficando um estado particular da configuração perfeitamente identificado como  $|f^N \alpha LS\rangle$  [19].

### 8.3 As transições electrónicas intra $4f^{11}$ no ião $\text{Er}^{3+}$

#### 8.3.1 Transições electrónicas por momento dipolar eléctrico: regras de selecção

Nesta secção interessa descrever em pormenor as características das transições electrónicas mediadas pelo *momento dipolar eléctrico*, a fim de compreender a importância do efeito do campo cristalino sob os estados electrónicos do ião livre, e assim interpretar as transições observadas nos espectros dos materiais onde este tipo de ião foi incorporado.

Na ausência de campos externos, cada nível de energia é caracterizado pelo momento angular total  $J$ , com  $(2J+1)$  componentes que diferem na componente  $J_z$ . Uma *linha espectral* define-se como a radiação associada a todas as transições possíveis entre os estados pertencentes aos dois níveis electrónicos envolvidos. Cada uma das transições designa-se de *componente espectral*.

Numa transição por dipolo eléctrico, a probabilidade de transição é directamente proporcional ao elemento de matriz  $\langle \alpha J J_z | \vec{P} | \alpha' J' J'_z \rangle$ , onde  $\vec{P}$  corresponde ao vector momento dipolar eléctrico do átomo definido por

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i, \quad (8.4)$$

em que  $e$  representa a carga do electrão, e  $\vec{r}_i$  o vector posição associado a cada electrão.

O tratamento mais usado para determinar os elementos de matriz, baseia-se nos operadores tensoriais [20], notação que aqui se adopta para estabelecer as regras de selecção relativas à transição por *dipolo eléctrico*. O vector *momento dipolar eléctrico* pode ser escrito como um tensor de ordem  $k=1$

$$\vec{P} = -e \sum_{q,i} r_i (C_q^1)_i, \quad (8.5)$$

em que  $C_q^k$  é definido por [19]

$$C_q^k = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right) Y_{kq}, \quad (8.6)$$

onde  $Y_{kq}$  são os harmónicos esféricos.

A intensidade da *componente espectral* é dada por

$$I = e^2 \left| \langle \alpha J J_z | \sum_{q,J,J_z} r_i C_q^1 | \alpha' J' J'_z \rangle \right|^2. \quad (8.7)$$

Para o caso particular do acoplamento  $LS$ , aplicando o teorema de *Vigner-Echart* [22], cujo detalhe matemático se remete para a bibliografia dado não se ter tratado quantitativamente este aspecto [19, 20, 22], obtém-se a dependência em  $J$  da intensidade da *componente espectral*  $I$ , dada por

$$I^{1/2} = (-1)^{J+L'+S+1} ([J, J'])^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J & 1 & J' \\ L' & S & L \end{matrix} \right\} \times \left\{ -e \langle \alpha S L | \sum_{i_z} r_i C_i^1 | \alpha' S L' \rangle \right\}. \quad (8.8)$$

O factor  $\begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ L' & S & L \end{Bmatrix}$  é designado de símbolo  $6-j$  [21], o qual está associado a transformações entre tipos de acoplamento que envolvem três momentos angulares [20]. As propriedades a que devem obedecer as componentes deste factor, nomeadamente as condições triangulares [20, 21], para que não seja nulo, conduz às seguintes regras de selecção para transições por *dipolo eléctrico* [19]

$$\Delta S = 0; \quad \Delta L = 0, \pm 1; \quad \Delta J = 0, \pm 1 \text{ excepto para } 0 \leftrightarrow 0. \quad (8.9)$$

Destas apenas a regra de selecção em  $J$  é independente do tipo de acoplamento.

Uma outra regra de selecção tem ainda que ser atendida, e diz respeito à paridade das funções de onda que descrevem os estados envolvidos. Esta regra surge porque o vector *momento dipolar eléctrico* é ímpar, o que leva a que as transições só possam ocorrer entre estados com diferentes polaridades, i.e., de par  $\leftrightarrow$  ímpar. A probabilidade de transição é nula quando os estados têm a mesma paridade pois o elemento de matriz conduz a uma função ímpar, cujo integral calculado em todo o espaço é nulo.

### 8.3.2 Acção do campo cristalino sobre os níveis de energia do ião livre

Quando o ião é colocado na rede cristalina de um cristal, a sua simetria esférica é destruída e a degenerescência dos níveis  $J$  é levantada sob a acção do campo eléctrico local. Nos iões *terra raras*, a perturbação do campo cristalino é geralmente mais fraca do que a interacção *spin-órbita*. O ambiente químico que rodeia o ião *terra-rara* tem normalmente uma simetria bem definida e o desdobramento dos  $(2J+1)$  estados do ião livre depende da simetria pontual associada à posição ocupada pelo ião na rede cristalina. Esta pode ou não coincidir com a simetria da estrutura cristalina da rede macroscópica onde o ião foi incorporado.

O Hamiltoniano  $H$  que descreve um ião quando este é colocado num campo cristalino, pode ser escrito como

$$H = H_F + V, \quad (8.10)$$

$H_F$  é o hamiltoniano do ião livre e  $V$  é o potencial criado pelo ambiente químico na vizinhança do ião *terra-rara*. Na situação mais simples, supõe-se que os valores próprios e as funções próprias de  $H_F$  são conhecidos e que o potencial  $V$  é uma perturbação. Ainda que simples, o tratamento fenomenológico do campo cristal descreve com sucesso as



propriedades dos iões *terras-raras* num cristal. Este modelo é puramente electrostático, onde o ião é considerado num potencial criado por uma densidade de carga  $\rho(\vec{R})$  associada a uma distribuição dos iões da rede, na vizinhança do ião *terra-rara*. A energia potencial de um electrão do ião *terra-rara* escreve-se como

$$V(\vec{r}) = -\int \frac{e\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}|}, \quad (8.11)$$

$\vec{R}$  é uma posição genérica na rede e  $\vec{r}$  é a posição do electrão do ião [19].

As funções próprias não perturbadas terão uma simetria totalmente esférica, e o potencial de perturbação pode ser expandido em função dos harmónicos esféricos  $Y_{kq}$  ou de operadores que se transformem como os harmónicos esféricos [23],

$$V = \sum_i \sum_{k,q} A_k^q r_i^k P_k^q(\cos \theta_i) e^{iq\phi_i}, \quad (8.12)$$

onde o somatório se estende no domínio de  $0 \leq k \leq \infty$  e  $|q| \leq k$  e a todos os  $i$  electrões  $4f$ . Os valores numéricos da constante  $A_k^q$  dependem da normalização das funções harmónicas esféricas [23] e são frequentemente definidos no método dos operadores equivalentes, desenvolvido por Stevens [24] para calcular quantitativamente o efeito do campo cristalino no momento angular total  $J$  do ião *terra-rara*.

A expressão (8.12) pode ser escrita usando a expansão de  $V$  em função dos operadores tensoriais  $C_q^k$ , de ordem  $k$ , definidos em (8.5) de acordo com,

$$V = \sum_i \sum_{k,q} B_k^q (C_q^k)_i, \quad (8.13)$$

os  $B_k^q$  são considerados parâmetros empíricos, que se podem determinar experimentalmente [23, 19]. Quando apenas estão envolvidos os electrões  $4f$ , os termos da expansão só são diferentes de zero quando  $k \leq 6$  [23]. Existem ainda restrições adicionais resultantes da simetria do próprio campo cristalino, que limitam os valores possíveis para  $k$  e  $q$ , uma vez que o hamiltoniano  $H$  tem que ser invariante dentro das operações de simetria do grupo pontual do cristal.

Na tabela 8.II indicam-se o número de componentes (subníveis) de *Stark* [23] previstas pela teoria de grupos de acordo com a simetria do grupo pontual, para o caso particular em que o  $J$  é fraccionário, situação que corresponde aos estados electrónicos envolvidos na transição intra-iónica do ião  $\text{Er}^{3+}$  em estudo neste capítulo.

As transições por *dipolo eléctrico* entre níveis da configuração  $4f$  são estritamente proibidas por paridade, como se demonstrou na secção anterior para o caso do ião livre, e também quando o ião está sujeito a uma campo cristalino com centro de inversão. Contudo, as transições ópticas características dos iões *terra-raras* em cristais têm um carácter predominantemente dipolar eléctrico [19]. A observação destas transições ditas “proibidas” deve-se ao facto dos iões *terra-raras* serem normalmente colocados em posições na rede que não têm centro de inversão. Consequentemente, a função de onda no campo cristalino passa a ter paridade mista, resultante da mistura de estados com paridades opostas [19, 23]. Um dos mecanismos mais simples é o acoplamento pelos termos com  $k$  ímpar na expansão do campo cristalino, definido em (8.13) [19], de estados com paridades opostas, como por exemplo os pertencentes às configurações  $4f^{n-1}5d$  e  $4f^{n-1}5g$  [23].

Tabela 8-II - Desdobramento dos níveis  $(2J+1)$  para  $J$  fraccionário [19, 23].

\*Todos os níveis são duplamente degenerados.

J Simetria	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$
	1	1	2	3	3	4	5	5
Cúbica	1	2	3	4	5	6	7	8
Restantes simetrias	1	2	3	4	5	6	7	8

Na figura 8.1 representa-se esquematicamente a sequência dos níveis de energia para o caso do ião livre e quando inserido num cristal com simetria cúbica. A transição radiativa a cerca de  $1.5 \mu\text{m}$  corresponde a uma transição entre o primeiro estado excitado ( $^4I_{13/2}$ ) e o estado fundamental ( $^4I_{15/2}$ ), no ião livre.

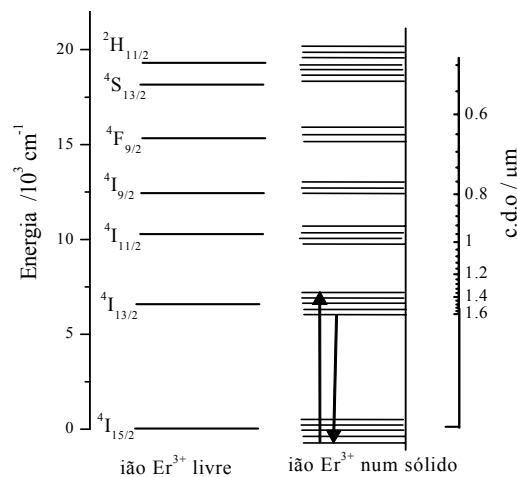


Figura 8.1 - Diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Er}^{3+}$ , quando livre. Ilustra-se o desdobramento dos níveis electrónicos devido ao efeito de Stark quando o íon é colocado num sólido [1].

## 8.4 Estudo da emissão 1.5 $\mu\text{m}$ na rede cristalina do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

### 8.4.1 Detalhes experimentais

Para investigar quanto à possibilidade de introduzir íons de Er na rede do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  recorrendo à técnica de implantação iónica, foram implantadas quatro amostras (S204, G784, G787 e AIX1027) que diferiam quanto à espessura, concentração de índio e estado de relaxação.

Para activar opticamente os íons de Er, foram feitos dois ciclos e recozimento a 400° e 600°C, durante 30 minutos, à pressão de  $10^{-7}$  mbar. A gama de temperatura escolhida para os ciclos de recozimento teve como referência a temperatura de crescimento das amostras (600 °C). Após cada ciclo, as amostras foram caracterizadas estruturalmente por RBS e opticamente usando as técnicas de absorção e fotoluminescência na região do Infravermelho. O perfil de concentração de Er em profundidade foi medido por RBS, cujo dispositivo experimental se descreveu no capítulo três.

As medidas de fotoluminescência na região do infravermelho foram efectuadas num espectrómetro de transformada de Fourier, *Brucker modelo IFS66V*, entre 70 K e 250 K. O sistema comporta um detector de Germânio (*North-Coast EO-817*) arrefecido à temperatura do azoto líquido. Com o objectivo de testar qual a energia de excitação mais eficiente na excitação da emissão a 1.5  $\mu\text{m}$ , foram usadas duas linhas do Laser  $\text{Ar}^+$ , a 488 nm e 514,5 nm. A potência de incidência foi ajustada a cerca de 500 mW e as medições foram adquiridas com uma resolução espectral de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

### 8.4.2 Apresentação e discussão dos resultados

Na figura 8.2 mostram-se os espectros de RBS com varrimento angular aleatório em  $\varphi$  ( $\theta = 3^\circ$  em relação ao eixo de crescimento) e alinhado na direcção  $\langle 0001 \rangle$  para a amostra S204 implantada, antes e depois do primeiro ciclo de recozimento. Na mesma figura encontra-se também o espectro de varrimento angular aleatório em  $\varphi$  obtido para a amostra não implantada. Neste caso, na região do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , o número de contagens de partículas retrodispersadas segue o comportamento previsto teoricamente, aumentando com  $\propto 1/E^{1/2}$  devido à diminuição da energia do feixe à medida que este vai penetrando em profundidade na amostra. Note-se que o espectro foi deslocado verticalmente para facilitar a análise comparativa. O mesmo não se verifica após a implantação, na região correspondente ao filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , onde é visível uma estrutura em degrau na distribuição espectral do número de contagens de partículas retrodispersadas com a diminuição da energia do feixe. Este efeito indica qualitativamente que a fracção molar do índio não é uniforme em profundidade. Observa-se ainda que em toda a região implantada os espectros, alinhado e aleatório, sobrepõem-se indicando que o processo de recozimento a  $400^\circ$  durante 30 minutos não conduziu à recuperação da rede cristalina. Tendo em atenção que a amorfização da rede do GaN exige uma fluência superior a  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [25], os resultados obtidos para o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  permitem concluir que a presença do índio torna a liga menos resistente aos danos provocados pela implantação iónica. Uma das razões capaz de explicar a falta de resistência da liga é o estado de tensão do próprio filme ao longo da direcção de crescimento [26].

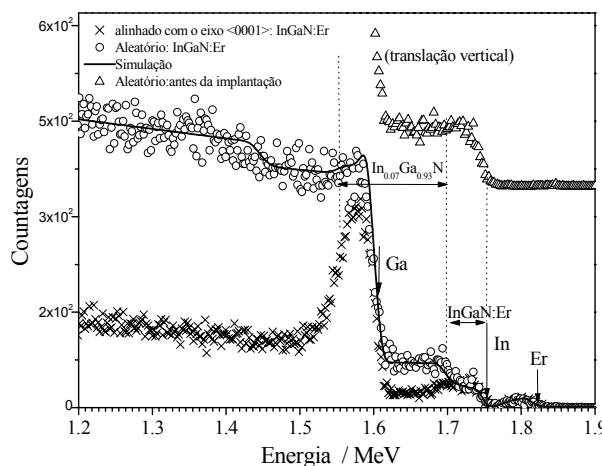


Figura 8.2 - Espectros de RBS, com varrimento angular aleatório, alinhando segundo  $\langle 0001 \rangle$  obtidos para a amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Er}$  após o recozimento a  $400^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. As setas verticais indicam as energias de dispersão dos diferentes elementos químicos à superfície da amostra.

A simulação do espectro de RBS com variação angular aleatória para a amostra implantada foi feita usando o código RUMP [27], em que se usou um modelo de

multicamadas. Neste modelo as espessuras e a composição de cada camada foram os parâmetros de ajuste. Como se pode verificar pela figura 8.2, conseguiu-se um bom acordo entre o espectro experimental e o simulado. De acordo com os resultados obtidos na simulação, na região implantada entre 1.7-1.75 MeV a fracção molar de In diminuiu de 0.07 para 0.03, enquanto que na região espectral entre 1.6 - 1.7 MeV a fracção molar de In coincide com a determinada para a amostra antes de ser implantada. A diminuição da fracção molar de In crê-se ser essencialmente causada pelo efeito *abrasivo* do feixe de implantação e não devido ao aquecimento da superfície da amostra, pois utilizou-se uma densidade de corrente extremamente baixa ( $\leq 0.5 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ) [26]. Este argumento foi corroborado pela análise dos espectros de RBS adquiridos após o segundo ciclo de recozimento a  $500^\circ\text{C}$ , onde não foram observadas alterações significativas (dentro do limite de resolução da técnica) na fracção molar de índio, em relação ao que se tinha determinado após o recozimento a  $400^\circ\text{C}$  [26].

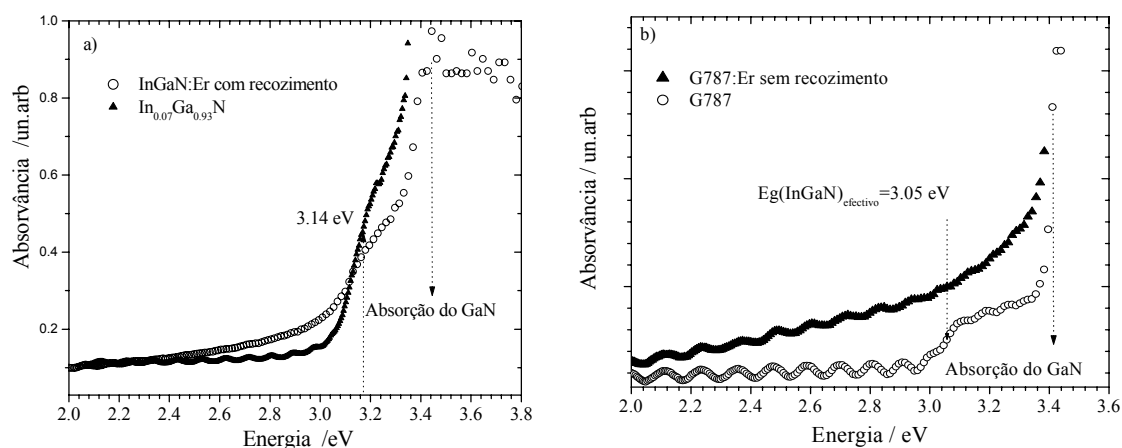


Figura 8.3 - Comparação entre espectros de absorção à  $T_{amb}$ , antes e depois da implantação para as amostras: a) S204 (após o recozimento a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 minutos) e b) a G787 (antes do recozimento).

Na figura 8.3, comparam-se os espectros de absorção das amostras S204 e G787, antes e depois da implantação. A análise dos resultados experimentais da absorção óptica é coerente com a redução na fracção molar de In, bem visível no espectro da figura 8.3 b) onde praticamente deixa de estar definido o limiar de absorção relativo ao filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , após a implantação. A ambos os espectros é comum, na região de absorção do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , um decréscimo na intensidade da absorvância e que se estende progressivamente para menores energias, formando o que se designa por *cauda* de estados de energia. Para esta distribuição da densidade de estados de energia podem contribuir, para além da perturbação das bandas electrónicas em resultado da distribuição aleatória do átomo A no cristal misto  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$  [28], outros factores, tais como deslocamentos, lacunas e desordem composicional macroscópica [28, 29]. Consequentemente, a extensão em energia desta cauda espectral contém também informação sobre a qualidade cristalina da própria

liga. Compreende-se assim que este efeito seja mais evidente no caso da amostra implantada da figura 8.3 b) sem recozimento, onde a ausência do tratamento térmico impediu alguma recuperação da rede cristalina.

Após a implantação observa-se que em ambos os espectros as franjas de interferência na região de transparência do filme quase desaparecem, figura 8.3 a), ou tornam-se menos definidas, figura 8.3 b), em resultado da deterioração da superfície da amostra que destrói a coerência necessária à observação do fenómeno de interferência. No caso da amostra implantada com maior valor de  $x$  foram obtidos espectros de absorção que conduziram a conclusões semelhantes sobre o efeito da implantação iónica nos filmes de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

De todas as amostras implantadas, apenas numa delas, a amostra S204, e somente após o recozimento a  $400^\circ\text{C}$ , se conseguiu activar opticamente os iões de Er, e apenas na região do infravermelho. Por este motivo a discussão dos resultados experimentais sobre a emissão a  $1.5\ \mu\text{m}$  centrar-se-á apenas nesta amostra.

Como foi dito no capítulo quatro, a análise dos espectros de RBS permite determinar uma composição a duas dimensões (átomos/ $\text{cm}^2$ ), a qual pode ser convertida em distância percorrida pelo feixe, da superfície para o interior da amostra (espessura). Neste cálculo assumiu-se que a densidade do filme de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  não é afectada consideravelmente pela presença dos átomos de Er. Assim, para uma dada composição  $x$ , a densidade do filme foi determinada interpolando as densidades dos compostos binários GaN, InN [30], conforme se descreveu anteriormente no capítulo três. Foi então determinado o perfil de concentração de Er em profundidade, cujo resultado se apresenta na figura 8. 4, e que mostra que o Er foi incorporado nos primeiros 60 nm de filme.

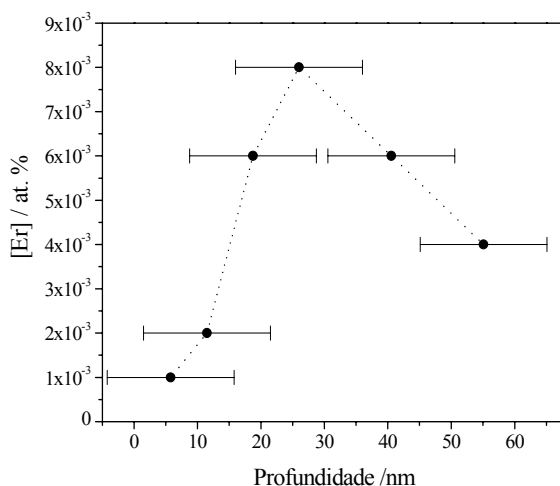


Figura 8.4 - Perfil de concentração de Er na amostra  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}:\text{Er}$ .

Para estudar a emissão a  $1.5\ \mu\text{m}$  em função da temperatura, foram testadas as duas linhas mais intensas do laser de  $\text{Ar}^+$ , tendo-se verificado que a excitação mais eficiente

para observar a emissão a  $1.5\ \mu\text{m}$  era a obtida com a linha a  $488\ \text{nm}$  ( $2.54\ \text{eV}$ ), ainda abaixo da energia de *hiato* (ver figura 8.3 a)).

A temperatura foi então monitorizada desde  $70\ \text{K}$  até  $250\ \text{K}$ . Na figura 8.5 apresenta-se a evolução da luminescência com a temperatura, na região espectral onde se espera observar a luminescência associada à transição electrónica do primeiro estado excitado ( $^4I_{13/2}$ ) para o estado fundamental ( $^4I_{15/2}$ ) no ião livre  $\text{Er}^{3+}$ . Até  $140\ \text{K}$  observam-se quatro conjuntos principais de linhas espectrais bem definidas, localizados a  $1.5676\ \mu\text{m}$  ( $590.9\ \text{meV}$ ),  $1.5442\ \mu\text{m}$  ( $802.9\ \text{meV}$ ),  $1.5353\ \mu\text{m}$  ( $807.5\ \text{meV}$ ) e  $1.5227\ \mu\text{m}$  ( $814.2\ \text{meV}$ ). A linha dominante ocorre a  $1.5353\ \mu\text{m}$  e é acompanhada por um conjunto de linhas menos intensa, que forma uma banda que se localiza para menores energias. Este conjunto de linhas é interpretado como sendo devido ao desdobramento de *Stark*, do estado fundamental e excitado do ião livre, devido à acção do campo cristalino sobre o ião  $\text{Er}^{3+}$ . À temperatura de  $\sim 70\ \text{K}$  ( $k_B T \sim 6\ \text{meV}$ ), os electrões  $4f$ , podem adquirir energia suficiente por activação térmica, e passarem a ser excitados a partir dos níveis desdobrados mais energéticos, dado que a energia de separação observada experimentalmente entre estas linhas espectrais é  $\sim 1\ \text{meV}$ .

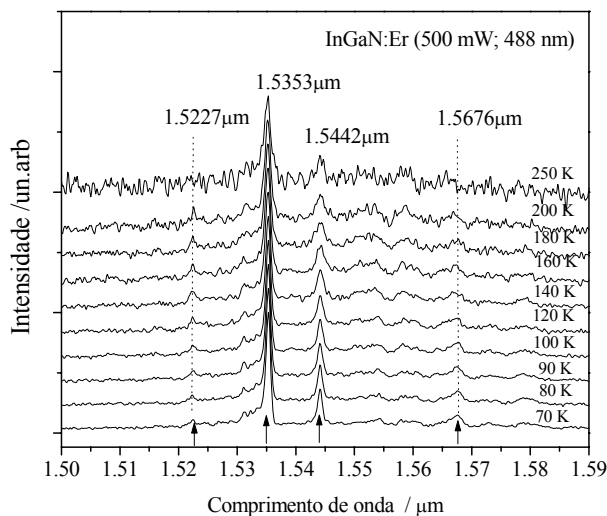


Figura 8.5 - Evolução com a temperatura dos espectros de fotoluminescência da amostra  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}:\text{Er}$ .

Na secção 8.3.3, discutiu-se como é que o campo cristalino pode influenciar o espectro do ião livre  $\text{Er}^{3+}$ . Viu-se que a magnitude e a complexidade do desdobramento dos níveis do ião livre dependem da simetria e das ligações químicas que se estabelecem entre o ião e os átomos vizinhos pertencentes à rede do cristal. Sugere-se então que os vários conjuntos de linhas espectrais observadas, estão relacionadas com diferentes posições ocupadas pelo ião na rede do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [31, 32], das quais resultam emissões que diferem na probabilidade de transição e nos valores de energia de desdobramento dos níveis.

Para averiguar a evolução desta emissão quando se incorpora índio na rede do GaN, comparou-se o espectro registado a 70 K, na amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Er}$  com um outro obtido para uma amostra de GaN, crescida por MOVPE, não dopada intencionalmente e que foi implantada com a mesma dose de  $\text{Er}^+$ . Em ambos os casos a excitação é abaixo da respectiva energia de *hiato*. Na figura 8.6, são sobrepostos ambos os espectros, onde se verifica que apesar de registado a uma temperatura mais elevada, as linhas espectrais observadas na amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Er}$  apresentam a mesma largura a meia altura (1 nm) que as observadas na amostra de GaN:Er. Ambas as amostras exibem emissão a  $1.5442\text{ }\mu\text{m}$ , o que é uma indicação de que o  $\text{Er}^{3+}$  ocupa posições idênticas nas redes cristalinas destes materiais. Na região espectral entre  $1.5300\text{--}1.5540\text{ }\mu\text{m}$ , os dois espectros diferem consideravelmente. A principal linha de emissão, bem como o conjunto de linhas que a acompanha desviam-se para menores valores de comprimento de onda, em relação à estrutura observada na amostra de GaN:Er. Além disso é também de salientar que o desdobramento em energia e a probabilidade de transição associada a cada linha é também diferente. Uma das razões para as diferenças observadas pode estar relacionada com a excitação selectiva de diferentes centros de emissão associados ao  $\text{Er}^{3+}$ , e correspondentes a locais diferentes ocupados por este em cada uma das redes hospedeiras. Esta selectividade tem sido observada no GaN implantado com Er [31], quando se faz variar a energia de excitação abaixo da energia de *hiato*. Os processos de emissão, nestas condições de excitação são geralmente interpretados como resultado da transferência de energia para os electrões  $4f$  a partir dos centros não radiativos, que lhes ficam mais próximos.

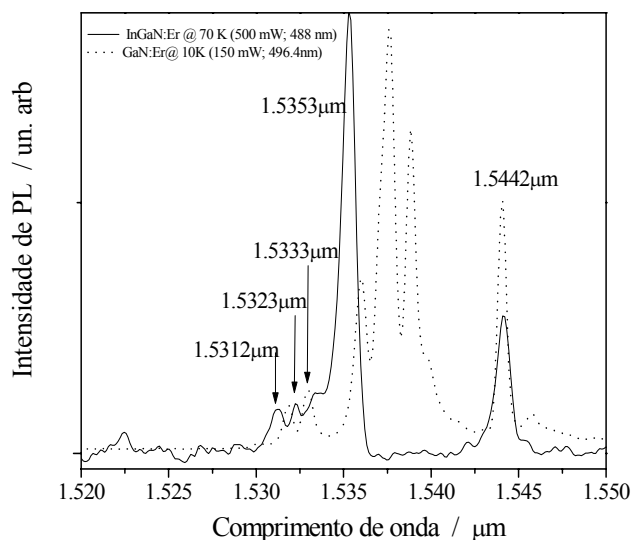


Figura 8.6 - Espectros de fotoluminescência da amostra  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}:\text{Er}$  e GaN:Er implantadas com a mesma dosagem de Er a 160 keV.



A dependência com a temperatura da luminescência a  $\sim 1.5\mu\text{m}$  tem sido estudada intensivamente [10, 13, 15, 16,17, 33, 34, 35] em variadas redes cristalinas, contudo a complexidade dos processos envolvidos tem gerado várias interpretações. Para proceder à análise da dependência com a temperatura da luminescência foi seleccionada a região espectral 1.5288 - 1.5390  $\mu\text{m}$ , que compreende a emissão principal e as respectivas componentes de *Stark*, e calculou-se a respectiva intensidade integrada. Na figura 8.7 representa-se graficamente a dependência com a temperatura da intensidade integrada normalizada ao valor obtido a 70 K, de onde se infere que o decaimento não é descrito por uma exponencial simples (modelo de Mott) [36]. A intensidade integrada a 250 K é 12.5% do valor obtido a 70 K. O desvio ao decaimento exponencial simples indicia que para a extinção térmica podem contribuir diversos canais ligados a transições não radiativas.

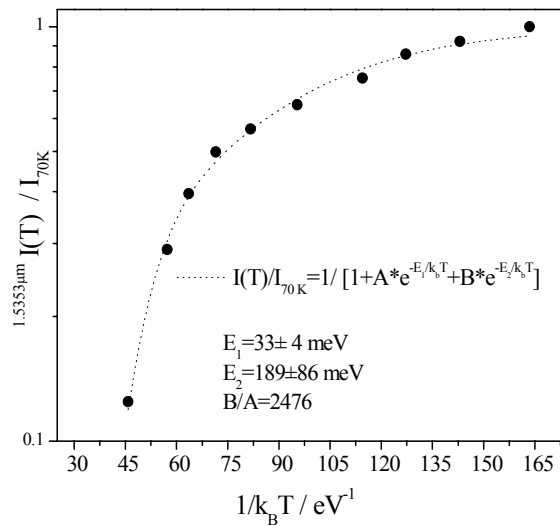


Figura 8.7 - Gráfico de Arrhenius da Intensidade integrada da emissão principal a 1.5335  $\mu\text{m}$  obtida para a amostra  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}:\text{Er}$ . As energias de activação térmica,  $E_1$  e  $E_2$  foram calculadas através do ajuste a uma função biexponencial (curva a tracejado).

Utilizando um modelo de ajuste a duas exponenciais dado por

$$\frac{I(T)}{I_{70K}} = \frac{1}{1 + A e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + B e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}, \quad (8.14)$$

o qual tem sido também utilizado na literatura para descrever este tipo de decaimento [13, 17], obtém-se um bom ajuste aos pontos experimentais, quando  $A/B \cong 4 \times 10^{-4}$  e as correspondentes energias de activação térmica são  $E_1 = 33 \pm 4 \text{ meV}$  e  $E_2 = 189 \pm 86 \text{ meV}$ .

Comparando os valores obtidos com a gama de valores publicados para esta emissão em outras redes cristalinas, tais como Si [13],  $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$  [17]  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  [34],

GaAs[35], verifica-se que a energia de activação  $E_1$  é superior aos valores encontrados nestes materiais (10 - 20 meV) enquanto que a energia de activação  $E_2$  é da mesma ordem de grandeza. No entanto, acresce dizer que o factor pré-exponencial associado a  $E_2$  determinado no caso da amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  é 10 vezes menor do que os valores encontrados para o factor correspondente no caso do Si [13] e do  $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$  [17], i.e. a intensidade da luminescência, na região de temperaturas mais elevadas, diminui menos com o aumento da temperatura.

A interpretação física que conduzisse a um modelo de excitação e desexcitação térmica capaz de explicar os resultados experimentais que se acabaram de discutir necessitaria de estudos complementares, como por exemplo o estudo desta emissão por PL resolvida no tempo e espectroscopia resolvida no tempo de níveis profundos (DLTS). Este trabalho adicional não foi possível realizar no âmbito deste trabalho de investigação não só devido a limitações de ordem técnica, como também por se afastar do propósito inicial desta tese.

## 8.5 Bibliografia

- 1 A. Polman, J. Appl. Phys. 82, 1 (1997).
- 2 H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke e A. Axmann, Appl. Phys. Lett. 43, 943 (1983).
- 3 P. N. Favenec, H. L'Haridon, D. Moutonnet, M. Salvi e M. Gauneau, Jpn. J. Appl. Phys. 29, L524 (1990).
- 4 J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J. M. Poate e L.C. Kimerling, J. Appl. Phys. 70, 2672 (1991).
- 5 D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate e P. H. Citrin, Appl. Phys. Lett. 61, 2181 (1992).
- 6 R. S. Smith, H. D. Müller, H. Ennen, P. Wennekers e M. Maier, Appl. Phys. Lett. 50, 49 (1987).
- 7 K. Takahei, A. Taguchi, Y. Horikoshi e J. Nakata, J. Appl. Phys. 76, 4332 (1994).
- 8 A. Taguchi e T. Ohno, Phys. Rev. B. 56, 9477 (1997).
- 9 K. Uwai, H. Nakagone e K. Takahei, Appl. Phys. Lett. 51, 1010 (1987).
- 10 A. J. Neuhaufen e B. W. Wessels, Appl. Phys. Lett., 59, 2317 (1991).
- 11 R. A. Babunts, V. A. Vetrov, I. V. Il'in, E. N. Mokhov, N. G. Romanov, V. A. Khramtsov e P. G. Baranov, Phys. Sol. State. 42, 829 (2000).
- 12 C. H. Qiu, M. W. Leksono, J. I. Pankove, J. T. Torvik, R. J. Feuerstein, e F. Namavar, Appl. Phys. Lett. 66, 562 (1995).
- 13 F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie e D. Carey, J. Appl. Phys. 78, 3874 (1995).

- 14 R. G. Wilson, R. N. Schwartz, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. Newman, M. Rubin, T. Fu e J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* 65, 992 (1994).
- 15 J. T. Torvik, C. H. Qiu, R. J. Feuerstein, J. I. Pankove e F. Namavar, *J. Appl. Phys.* 81, 6343 (1997).
- 16 U. Hömmerich, J. T. Seo, Myo Thaik, J. D MacKenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson e J. M. Zavada, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G11.6 (1999).
- 17 M. Markmann, E. Neufeld, A. Sticht, K. Brunner, G. Abstreiter e Ch. Buchal, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2584 (1999).
- 18 S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada e T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 34, L1332 (1995).
- 19 B. G. Wybourne, em *Spectroscopic Properties of Rare Earth ions in Crystals*, Jonh Willey & Sons, New York (1965).
- 20 R. D. Cowan, em *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, editado por University Of California, Press, Los Angels (1981).
- 21 I. I. Sobelman, em *Atomic and Spectra Radiative Transitions-* Springer Series on Atoms and Plasma, 2ª ed. editado por J. Peter Toennies, Springer Verlag, New York (1992).
- 22 N. Zettili, em *Quantum Mechanics-Concepts and Applications*, Jonh Willey, (2001).
- 23 G. H. Dieke, em *Spectra and Energy Levels of Rare Earth ions in Crystals*, editado por H. M. Crosswhite and Hannah Crosswhite, Jonh Willey & Sons, New York (1968).
- 24 K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. London* A65, 209 (1952).
- 25 E. Alves, M. F. da Silva, J. C. Soares, J. Bartels, R. Vianden, C. R. Abernathy e S. J. Pearton, *MRS Int. J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G11.2 (1999).
- 26 E. Alves, U. Wahl, M. R. Correia, S. Pereira, B. De Vries e A. Vantomme, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 206, 1042 (2003).
- 27 L. R. Doolittle, *Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B.* 9, 344 (1985).
- 28 I. P. Ipatova, em *Optical Properties of Mixed Crystals-Modern Problems in Condensed Matter Siciences*, vol. 23, editado por R. J. Elliott e I. P. Ipatova, North-Holland, Oxford (1988) p. 3.
- 29 J. I. Pankove em *Optical process in semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York (1971).
- 30 Landolf-Börnstein, em *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series Vol III/17a, Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, Springer-Verlag, Berlim (1982), p.183; p.280.

- 31 S. Kim, R. L Henry, A. E Wickenden, D. D. Koleske, S. J. Rhee, J. O. White, J. M. Myoung, K. Kim, X. Li, J. J Coleman e S. G. Bishop, J. Appl. Phys. 90, 252 (2001).
- 32 T. Monteiro, J. Soares, M. R. Correia e E. Alves, J. Apl. Phys. 89, 6183 (2001).
- 33 A. Taguchi e Kenichiro Takahei, J. Appl. Phys. 83, 2800 (1998).
- 34 A. J. Neuhaufen e B. W. Wessels, Appl. Phys. Lett. 60, 2657 (1992).
- 35 T. D. Culp, U. Hömmerich, J. M. Redwing, T. F. Kuech e K. L .Bray, J. Appl. Phys. 82, 368 (1997).
- 36 N. F. Mott e F.R. S., Proc. Royal. Soc. of London, A 167, 384 (1938).

## Capítulo 9 Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

### 9.1 Conclusões

Chegado a esta fase, interessa registar sumariamente as principais conclusões do trabalho de investigação que, ao longo desta tese, se procurou descrever em detalhe.

Consideradas as características de heterogeneidade composicional e de tensão das amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ficou demonstrado que, quando as amostras crescem acima da espessura crítica, não é possível fazer uma análise em profundidade tendo apenas em consideração o coeficiente de absorção do material correspondente à energia de excitação utilizada, sobretudo quando a discussão depende da evolução de um fonão polar como é o caso do  $A_1(LO)$ . Neste caso, os efeitos de ressonância passam a ser muito importantes, tanto mais quando, devido à existência de defeitos espaciais na rede cristalina e de impurezas, há grande probabilidade de existirem estados electrónicos que actuam como canais de ressonância. Nestas circunstâncias, a espectroscopia Raman tem que ser discutida conjuntamente com a informação dada por outras técnicas de caracterização.

Provou-se ainda que a sensibilidade da frequência do fonão  $A_1(LO)$  à variação da energia de excitação não pode, em qualquer situação, ser usada como instrumento para indicar inequivocamente que existem regiões com diferentes teores de índio. Isto porque a interpretação baseada exclusivamente nas variações do estado de tensão das amostras pode descrever coerentemente os mesmos resultados experimentais.

Foi demonstrado que, uma vez afastados os efeitos da tensão, a frequência do fonão  $A_1(LO)$  da liga tem o comportamento a um modo, ou seja a respectiva frequência varia linearmente com a composição, entre os extremos da frequência dos binários GaN e InN.

A variação da frequência do fonão  $A_1(LO)$  em profundidade, recorrendo ao ataque químico, veio provar de forma clara que existe uma variação elevada no estado de tensão do filme. Foi evidente que, neste material, quando a espessura do filme, ocorre acima da espessura crítica, para uma dada composição, deixa de ser possível controlar simultaneamente o processo de relaxação e do teor de índio. O desvio para maiores frequências, acompanhado pela redução da largura a meia altura do fonão, que se registou à medida que a análise se efectuava em camadas cada vez mais próximas da espessura crítica, mostrou nitidamente que as primeiras mono camadas crescem coerentes com o *substrato virtual* de GaN. Os estudos posteriores realizados por difracção de raios X, sobre

o filme formado apenas por algumas mono-camadas, viriam a mostrar que o máximo de difracção do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  estava coerente ao do GaN.

A introdução do  $\text{Er}^{3+}$  opticamente activo foi conseguida. No entanto a experiência foi clara quanto ao facto do processo de implantação iónica, para introduzir iões terras raras, não ser adequado a este tipo de material. As temperaturas de recozimento, geralmente necessárias para recuperar a qualidade cristalina conduzem à diminuição do teor de índio e também, em certas amostras, à inactividade óptica do ião terra rara.

## 9.2 Perspectivas de trabalho futuro

Como geralmente acontece em ciência, a tentativa de resposta a um problema leva geralmente à formulação de novas questões ou deixa ainda algumas das anteriores em aberto. No caso particular das propriedades vibracionais deste material, há ainda um longo caminho a percorrer. Limitações resultantes das características das amostras, impediram que outros fonões, também esperados para este material, pudessem ser observados experimentalmente. A possibilidade de explorar a sensibilidade da técnica de espectroscopia de elipsometria no infravermelho, para detectar os fonões ópticos transversais, é agora um dos objectivos a atingir. Uma vez que se trata de uma técnica na qual a informação sobre os parâmetros dos fonões é extraída por simulação do espectro experimental, mediante um modelo de camadas que imite a estrutura da amostra, a informação precisa sobre as características estruturais das amostras aqui estudadas irá permitir que no modelo sejam introduzidos parâmetros de espessura, composição e número de camadas mais adequados às características reais das amostras.

Durante a elaboração desta tese foi possível manter colaborações com outros investigadores interessados em continuar a estudar os nitretos, e em particular o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Actualmente já se produzem amostras com maior qualidade que as estudadas, além disso, existe possibilidade de testar as conclusões tiradas em amostras novas, de qualidade superior, onde, por exemplo, os estudos sobre a influência de dopantes e a aplicação duma tensão externa, nos fonões desta rede são ainda domínios não explorados neste material, e muito importantes para determinar parâmetros físicos fundamentais.

## Apêndice A      Representação irreductível dos fonões num cristal com estrutura cristalina da wurtzite

O factor de grupo de um cristal corresponde ao grupo de transformações que operadas sobre o cristal o deixam invariante, ou seja pertencem ao grupo espacial do cristal. A este grupo pertencem as seguintes transformações:

a) todas as rotações e translações do grupo pontual; operações de base sobre rotações helicoidais dos eixos e planos de deslizamento acompanhadas da translação da rede, necessária para que os átomos retomem as respectivas posições na célula unitária.

b) este grupo de transformações constitui um grupo isomórfico do grupo pontual do cristal (formado quando se remove todas as translações ao factor de grupo).

As respectivas representações irreductíveis são obtidas, associando uma matriz de transformação a cada elemento do factor de grupo,  $D(P_f)$  [1].

$$D(P_f) = \begin{matrix} & \begin{matrix} a & b & c & \dots & m \end{matrix} \\ \begin{matrix} a \\ b \\ \dots \\ m \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (A.1)$$

$a, b, c, \dots, m$ , representam todos os átomos da célula unitária. O elemento,  $D_{mn}(P_f)$  é igual a 1 se o átomo  $m$  se transformar no átomo  $n$ , pela operação  $P_f$ . Por este processo obtém-se um conjunto de matrizes que constitui o factor de grupo  $F$ . No caso de existirem átomos iguais na célula unitária, os átomos da mesma espécie, são agrupados na mesma sequência,  $a, b, d, \dots, m$ , sendo atribuído um índice distinto, por exemplo  $a_i a_j, b_i b_j, c_i c_j, \dots, m_i m_j$ . Em seguida cada uma das representações correspondentes a cada espécie de átomos  $i, a_i b_i, \dots, m_i$ ,  $D^i(P_f)$  é transformada nas respectivas componentes irreductíveis, calculando os traços (os caracteres) de  $D^i(P_f)$  e projectando-as nas representações irreductíveis do grupo pontual  $D_k(P)$  [3], usando as tabela de caracteres correspondente. Tem-se então,

$$D^i(P_f) = \sum_k s_k^i D_k(P), \text{ com } s_k^i = \frac{1}{g} \sum_P \chi^i(P_f) \chi_k(P_f), \quad (\text{A.2})$$

em que  $g$  é o número de elementos do grupo pontual e  $s_k^i$  é o número de vezes que  $D_k(P)$  está contida em  $D^i(P_f)$ . Relembrada a metodologia geral da análise do factor de grupo de um cristal pode então obter-se a simetria dos fonões para a estrutura da wurtzite, no centro da zona de Brillouin,  $\Gamma$  ( $\vec{q} = \vec{0}$ ), facilitada pela utilização da tabela de caracteres do grupo pontual. A estrutura da wurtzite pertence ao grupo pontual  $C_{6v}$  cuja tabela de caracteres se apresenta na tabela A.I.

 Tabela A.I – Tabela de caracteres. *Adaptado de [2,3]<sup>(1)</sup>*

$C_{6v}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3\sigma'_v$	$3\sigma_d^{(2)}$	(*)
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1	
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1	
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0	$(x,y);$ $(R_x, R_y)$
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0	
$D(F)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	
$\chi$	2	0	2	0	0	2	

(\*)  $x, y, z$  são as componentes de translação e  $R_x, R_y, R_z$  são os vectores de rotação.

A estrutura ideal da wurtzite consiste em duas sub redes, uma de aniões e outra de catiões, com empacotamento compacto hexagonal, que se interpenetram com um deslocamento relativo ao longo do eixo  $c$  de  $3/8c$  (ver figura A.1). A célula unitária é constituída por dois iões de cada espécie ( $i, j$ ), em posições equivalentes, pelo que

$$D^i(P_f) = D^j(P_f) \quad (\text{A.3})$$

<sup>1</sup> É possível encontrar diferentes notações nos índices das representações  $E_\alpha$  e  $B_\alpha$  e na equivalência entre a notação  $\Gamma_\alpha$  e a notação de Mulliken, para uma discussão detalhada ver [4]. Neste apêndice optou-se pela notação de Mulliken, conservando a notação de índices que designam as mesmas representações do grupo pontual  $D_6$  [3] e  $\Gamma_1=A_1$ ;  $\Gamma_3=B_2$ ;  $\Gamma_4=B_1$ ;  $\Gamma_5=E_1$  e  $\Gamma_6=E_2$  [4]

<sup>2</sup> Os planos  $\sigma_d$  ( $d=diedral$ ) bissectam os ângulos diedros formados entre os planos  $\sigma_v$ . Como também são planos verticais podem também ser designados por  $\sigma_v'$  [3].



Aplicando a metodologia anteriormente descrita pode então calcular-se o conjunto de matrizes que constitui o factor de grupo do cristal ( $C_{6v}$ ) cujo grupo espacial de simetria é  $C^4_{6v}(P6_3mc)$ .

Para visualizar o efeito da operação de simetria sobre os iões de uma dada espécie de átomos, apresenta-se na figura seguinte um diagrama ilustrando o empilhamento da primeira e segunda camadas correspondentes às duas posições distintas de átomos da mesma espécie na célula unitária. Para evidenciar a simetria hexagonal da rede, representam-se na figura A.1 quatro células unitárias.

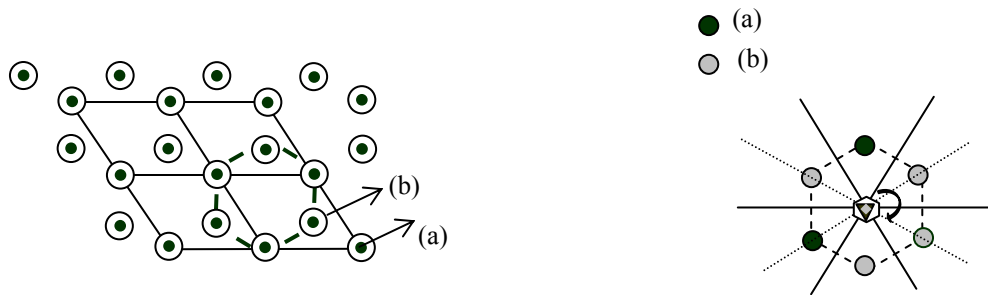


Figura A.1 - Representação de quatro células unitárias, para evidenciar as operações de simetria do grupo pontual  $C_{6v}$ .

- (a)- primeira camada de átomos do tipo  $i$ ; em posição  $a$   
 (b)- segunda camada de átomos do tipo  $i$  em posição  $b$ .

Pela linha sólida (tracejada) indicam-se os plano verticais de reflexão  $\sigma'_v$  ( $\sigma_d$ ) que contêm o eixo principal  $C_6$ .



Eixo de rotação  $C_6$   
 Eixo de rotação  $C_3$   
 Eixo de rotação  $C_2$

Ao aplicar-se a operação de reflexão segundo um dos planos  $\sigma_v$  é fácil verificar que se obtém a matriz

$$D^i(\sigma_v) = \begin{matrix} A & B \\ B & A \end{matrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Na tabela A.I foi adicionada uma nova linha com a representação do factor de grupo  $D(F)$  correspondente às permutações atômicas, quando operados todos os elementos  $P_f$ , bem como o respectivo traço (soma dos elementos da diagonal da matriz).

Aplicando as expressões (A.2) obtêm-se:

$$\begin{aligned}
 s^i(A_1) &= \frac{1}{12}(2 + 0 + 4 + 0 + 0 + 6) = 1 \\
 s^i(A_2) &= \frac{1}{12}(2 + 0 + 4 + 0 + 0 - 6) = 0 \\
 s^i(B_1) &= \frac{1}{12}(2 + 0 + 4 + 0 + 0 - 6) = 0 \\
 s^i(B_2) &= \frac{1}{12}(2 + 0 + 4 + 0 + 0 + 6) = 1 \\
 s^i(E_1) &= \frac{1}{12}(4 + 0 - 4 + 0 + 0 + 0) = 0 \\
 s^i(E_2) &= \frac{1}{12}(4 + 0 - 4 + 0 + 0 + 0) = 0
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

O factor de grupo correspondente aos iões dos átomos da espécie  $i$  e  $j$  será:

$$D^i(F) = D^j(F) = A_1 + B_2 \tag{A.6}$$

Uma vez determinado o factor de grupo, os fonões correspondentes transformar-se-ão de acordo com a representação

$$\Gamma = D^i(P_f) \otimes D^v(P) \tag{A.7}$$

Onde  $D^v(P)$  é a representação redutível do grupo pontual definida pelo vector deslocamento  $\vec{u}$ , associado a cada átomo da mesma espécie, na célula unitária. As simetrias irredutíveis dos fonões correspondentes são determinadas, calculando as componentes irredutíveis de  $D^v(P)$  e multiplicando cada uma das suas componentes pelas componentes  $D^*_k(P)$  do factor de grupo do cristal. Se aplicado a todos os átomos de base, uma dada representação surge apenas uma vez, então os vectores próprios dos fonões são determinados exclusivamente pela simetria, caso contrário são determinados resolvendo a matriz dinâmica [1].

No caso da wurtzite, analisando a tabela A.I, verifica-se que o vector deslocamento se transforma com  $A_1$  (polarização segundo o eixo  $z$ ) e  $E_1$  (polarização segundo o eixo  $x$  e  $y$ ) e  $D^v(P)$  será

$$D^v(P) = A_1 + E_1 \quad (\text{A.8})$$

Aplicando (A.8), determina-se finalmente as representações irredutíveis dos fonões em  $\Gamma(\vec{q} = \vec{0})$ ,

$$\Gamma = 2(A_1 \otimes A_1) + 2(A_1 \otimes B_2) + 2(E_1 \otimes A_1) + 2(E_1 \otimes B_2) \quad (\text{A.9a})$$

$$\Gamma = 2A_1 + 2B_2 + 2E_1 + 2E_2 \quad (\text{A.9b})$$

### Bibliografia

- 1 M. Cardona e G. Güntherodt, em *Light Scattering in Solids II*, editado por M. Cardona e G. Güntherodt, 2ª ed., Topics in Appl. Phys., Vol. 50, Springer-Verlag, New York (1982).
- 2 G. Turrell, em *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, New York (1972).
- 3 F. A. Cotton, em *Chemical Applications of Group Theory*, editado por Wiley-Interscience, 2ª ed., John Wiley and Sons, Inc., New York (1971).
- 4 D. Curie, em *Champ Cristallin et Luminescence - Applications de la Théorie de Groupes a la luminescence cristalline*, Collection de Monographie de Chimie Physique, Gauthier-Villars, Paris (1968).

## Apêndice B      Lista de publicações produzidas no âmbito desta dissertação

**M. R. Correia**, S. Pereira, E. Pereira, R. A. Sá Ferreira, J. Frandon, E. Alves, I. M. Watson, C. Liu, A. Morel e B. Gil, “Optical studies on the red luminescence of InGaN epilayers”, *Superlattices and Microstructures* 36, 625 (2004).

**M. R. Correia**, S. Pereira, E. Pereira, J. Frandon, I. M. Watson, C. Liu, A. Alves, A. D. Sequeira e N. Franco, “Direct evidence for strain inhomogeneity in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epilayers by Raman Spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* 85, 2235 (2004).

**M. R. Correia**, S. Pereira, E. Pereira, J. Frandon e E. Alves, “Raman study of the  $A_1(\text{LO})$  phonon in relaxed and pseudomorphic InGaN epilayers”, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4761 (2003).

E. Alves, U. Wahl, **M. R. Correia**, S. Pereira, B. De Vries e A. Vantomme, “Annealing behavior and lattice site location of Er implanted InGaN”, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* 206, 1042 (2003).

A. Kasic, M. Schubert, J. Off, B. Kuhn, F. Scholz, S. Einfeldt, T. Böttcher, D. Hommel, D. J. As, U. Köhler, A. Dadgar, A. Krost, Y. Saito, Y. Nanishi, **M. R. Correia**, S. Pereira, V. Darakchieva, B. Monemar, H. Amano, I. Akasaki e G. Wagner “Phonons and free-carrier properties of binary, ternary, and quaternary group-III nitride layers measured by Infrared Spectroscopic Ellipsometry”, *Phys. Stat. Sol. (c)* 0, 1750, (2003).

P. S. André, **R. Correia**, L. M. Borghesi, A. L. J. Teixeira, R. N. Nogueira, M. J. N. Lima, H. J. Kalinowski, F. Da Rocha e J. L. Pinto, “Raman gain characterization in standard single mode optical fibres for simulations purposes”, *Optica Applicata* 33, 559 (2003).

**M. R. Correia**, S. Pereira, E. Pereira, J. Frandon, M. A. Renucci, E. Alves, A. D. Sequeira e N. Franco, “Analysis of Strain Depth Variation in an  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$  layer by Raman Spectroscopy”, *Phys. Stat. Sol. (c)* 0, 563 (2002).

**M. R. Correia**, S. Pereira, A. Cavaco, E. Pereira e E. Alves, “Preliminary investigations of infrared Er-related photoluminescence in ion-implanted  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ ”, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4504 (2002).

S. Pereira, **M. R. Correia**, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, K. P. O’Donnell, E. Alves, N. Franco e A. D. Sequeira, “Structural and optical properties of InGaN/GaN layers close to the critical layer thickness”, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1207 (2002).

E. Alves, S. Pereira, **M. R. Correia**, E. Pereira, A. D. Sequeira, N. Franco K. P. O’Donnell e C. Trager-Cowan, “Strain relaxation and compositional analysis of InGaN/GaN layers”, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* 190, 560 (2002).

S. Pereira, **M. R. Correia**, E. Pereira, K. P. O’Donnell, R. W. Martin, M. White, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco e I. M. Watson, “Splitting of the X-ray diffraction peaks related to the light emission properties in InGaN/GaN layer”, *Mat. Sci. Eng. B.* 93, 163 (2002).

S. Pereira, **M. R. Correia**, E. Pereira, K. P. O’Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, I. M. Watson e C. J. Deatcher, “Strain and composition distributions in wurtzite InGaN/GaN layers extracted from X-ray reciprocal space mapping”, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3913 (2002); *ibidem* 81, 3500 (2002).

E. Alves, N. P Barradas, T. Monteiro, **R. Correia** e U. Kreissig, “Ion beam studies of MBE grown GaN films on (111) silicon substrates”, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* 188, 73 (2002).

**R. Correia**, S. Pereira, E. Pereira, E. Alves, J. Gleize, J. Frandon e M. A. Renucci, “Indium distribution within  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial layers: a combined resonant Raman scattering and Rutherford backscattering study”, *Phys. Stat. Sol. (b)* 228, 173 (2001).

S. Pereira, **M. R. Correia**, E. Pereira, K. P. O'Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira e N. Franco, "On the interpretation of double X-ray diffraction peaks from InGa<sub>1-x</sub>N layers", Appl. Phys. Lett. 79, 1432 (2001).

S. Pereira, **M. R. Correia**, T. Monteiro, E. Pereira, E. Alves, A. D. Sequeira e N. Franco, "Compositional dependence of the Strain-free optical bandgap in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N layers", Appl. Phys. Lett. 78, 2137 (2001).

S. Pereira, **M. R. Correia**, E. Pereira, E. Alves, C. Trager-Cowan e K. P. O'Donnell, "Compositional pulling effects in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N layers: a combined Rutherford backscattering and depth resolved Cathodoluminescence study", Phys. Rev. B. 64, 205311 (2001).

S. Pereira, **M. R. Correia**, E. Pereira, E. Alves, C. Trager-Cowan e K. P. O'Donnell, "Strain and compositional analysis of InGa<sub>1-x</sub>N/GaN layers", Mat. Res. Soc. Proc. 639, G3.52 (2001).

**M. R. Correia**, S. Pereira, N. Pinho, T. Monteiro, E. Pereira e E. Alves, "Raman spectroscopy studies in InGa<sub>1-x</sub>N/GaN wurtzite epitaxial films", Mat. Res. Soc. Proc. 639, G6.10 (2001).

S. Pereira, **M. R. Correia**, T. Monteiro, E. Pereira, M. R. Soares e E. Alves, "Indium content determination related with structural and optical properties of InGa<sub>1-x</sub>N layers", J. Cryst. Growth 230, 448 (2001).

S. Pereira, **M. R. Correia**, E. Pereira, K. P. O'Donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, E. Alves, A. D. Sequeira e I. M. Watson, "Depth resolved studies of indium content and strain in InGa<sub>1-x</sub>N layers", Phys. Stat. Sol. (b) 228, 59 (2001).

T. Monteiro, J. Soares, **M. R. Correia** e E. Alves, "Green, red, and infrared Er-related emission in implanted GaN:Er and GaN:Er, O Samples", J. Appl. Phys. 89, 6183 (2001).

C. Marques, E. Alves, C. J. McHargue, M. F. da Silva, J. C. Soares, **R. Correia**, M. J. Soares e T. Monteiro, “Optical and structural changes of Fe implanted sapphire”, Mat. Res. Soc. Proc. 647, O4.21-O4.2.6. (2001)

E. Alves, C. Liu, M. F. da Silva, J. C. Soares, **R. Correia** e T. Monteiro, “Doping of GaN by ion implantation”, Mat. Res. Soc. Proc. 647, O13.4.1 (2001).

R. Seitz, C. Gaspar, **M. R. Correia**, T. Monteiro, E. Pereira, M. Heuken, O. Schoen e H. Protzmann, “Steady-state and time-resolved luminescence in InGaN layers”, J. Lum., 87-89, 1202 (2000).

**R. Correia**, R. Seitz, C. Gaspar, T. Monteiro, E. Pereira, M. Heuken, O. Schoen e H. Protzmann, “Crystalline quality of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  samples assessed by SEM, Raman and PL”, Inst. Phys. Conf. Ser. N°164, Micros. Semicond. Mat., 401 (1999).